

Química Inorgánica.
Teoría ácido base

Libros:

Química Inorgánica descriptiva.

Manuales.

- Manual de ejercicios de la serie

Recordatorios.

- Calculadora científica.
- Tabla periódica.
- Tabla de espectros.
- Tablas de unidades.
- Libreta de nomenclatura

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema:

Índice de puntos principales

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido basa.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
H 2,1																
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,8	Ba 0,9	La–Lu*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,4	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac–Lr†														

- Menos de 1,0
- 1,0–1,4
- 1,5–1,9
- 2,0–2,4
- 2,5–2,9
- 3,0–4,0

*Lantánidos: 1,1–1,3
†Actínidos: 1,3–1,5

▲ FIGURA 10.6
Electronegatividades de los elementos
Como regla general las electronegatividades *disminuyen al descender* en un grupo y *aumentan* de izquierda a derecha en un período de elementos. Los valores están tomados de L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, 3ª edición, Cornell University, Ithaca, NY, 1960. Pueden diferir algo de valores basados en otras escalas.

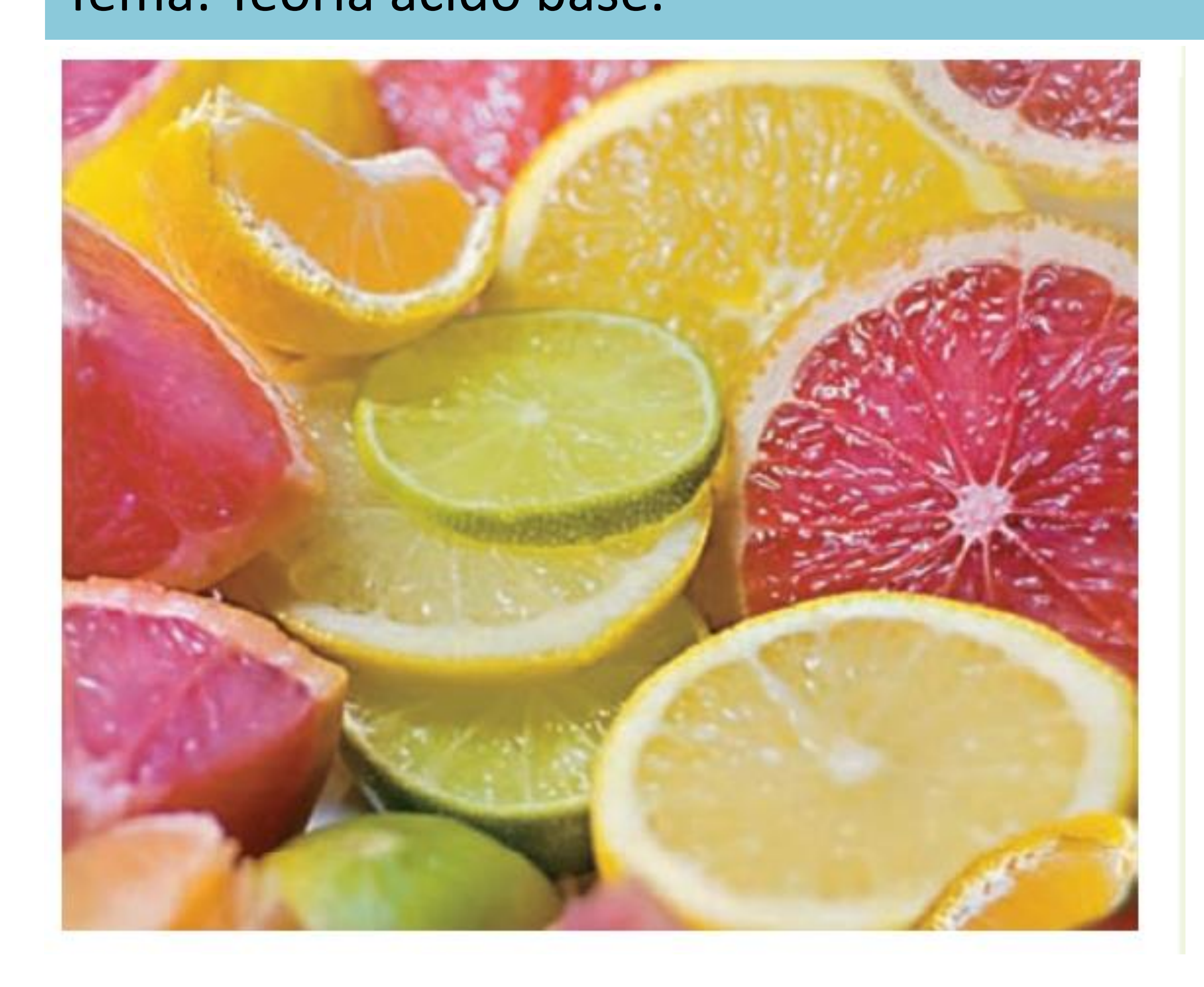
Introducción.
Teoría ácido base

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base.

Ácidos y bases



Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base.



Las características ácidas de las frutas cítricas proceden del ácido cítrico, $H_3C_6H_5O_7$, un tipo de ácido (poliprótico) Otro constituyente importante de las frutas cítricas es el ácido ascórbico o vitamina C un requisito dietético para prevenir el escorbuto.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base.

Las ideas sobre los ácidos y bases están presentes de forma habitual en la vida ordinaria. El problema medioambiental de la «lluvia ácida» es un tema frecuente en periódicos y revistas, y los anuncios de televisión mencionan el pH en relación a una gran variedad de productos, como desodorantes, champús y antiácidos.

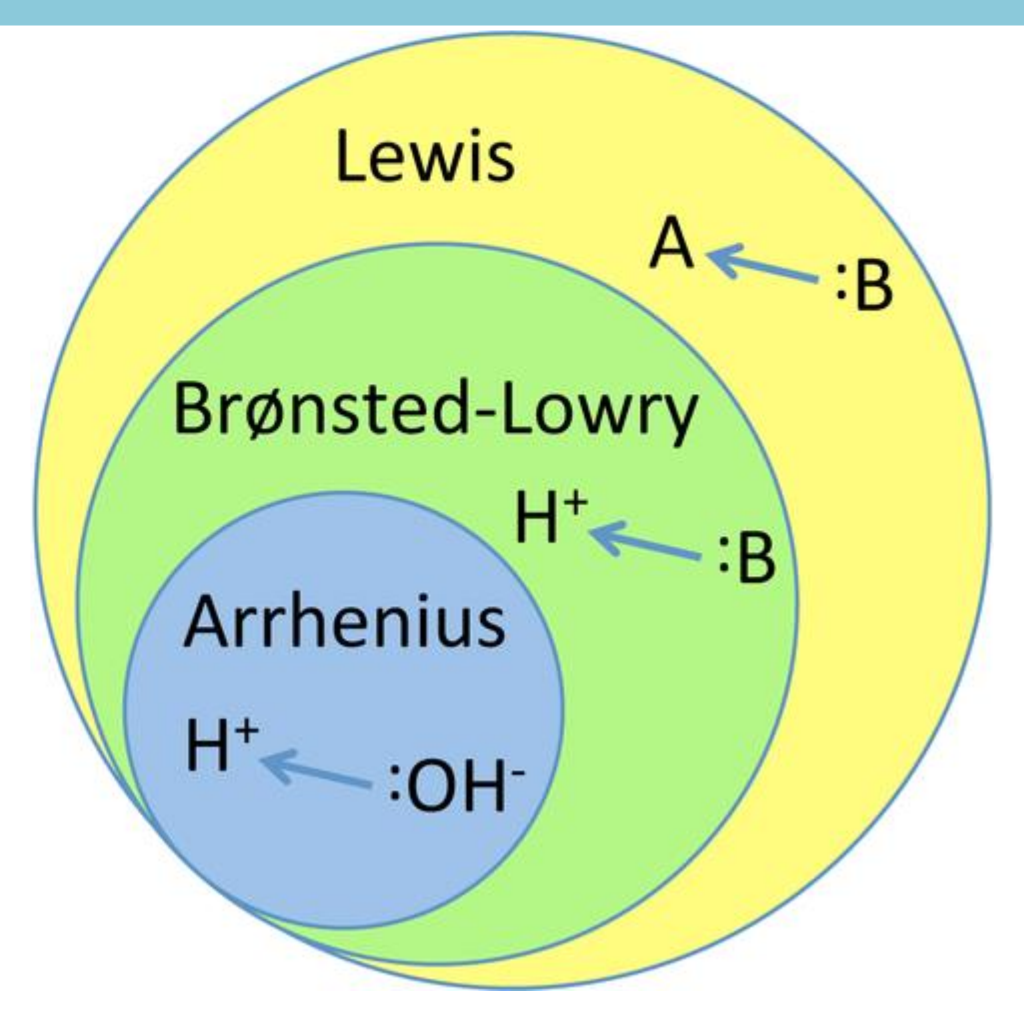
Durante mucho tiempo los químicos han clasificado las sustancias como ácidos y como bases. Antoine Lavoisier pensó que el elemento común a todos los ácidos era el oxígeno, y este hecho se refleja en su nombre ya que oxígeno en griego significa «formador de ácido». En 1810, Humphry Davy demostró que el elemento común a todos los ácidos es el hidrógeno. En 1884, Svante Arrhenius desarrolló la teoría de ácidos y bases que se introdujo en el Capítulo 5, donde se destacaba la estequiometría de las reacciones ácido-base.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base.

Revisión de la teoría ácido base



Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base.



Arrhenius propuso que un electrolito fuerte en una disolución acuosa existe solo en forma iónica, mientras que un electrolito débil existe parcialmente como iones y como moléculas.

Cuando se disuelve en agua **el ácido HCl, sus moléculas se disocian por completo, formándose iones H+** como uno de los productos

$$HCl \xrightarrow{H_2O} HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Arrhenius propuso también que Cuando se disuelve en agua la base NaOH, los iones Na+ y OH- presentes en el sólido se disocian uno de otro por la acción de las moléculas d

$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base.

La reacción de neutralización del ácido HCl y la base NaOH se puede representar con la ecuación iónica

$$\underbrace{H^+(aq) + Cl^-(aq)}_{\text{Un ácido}} + \underbrace{Na^+(aq) + OH^-(aq)}_{\text{Una base}} \longrightarrow \underbrace{Na^+(aq) + Cl^-(aq)}_{\text{Una sal}} + \underbrace{H_2O(l)}_{\text{Agua}}$$

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base.

La teoría de Arrhenius, a pesar de su rápido éxito y sus continuas aplicaciones, tiene limitaciones. Una de las más destacadas es su tratamiento de la base débil amoníaco, NH_3. La teoría de Arrhenius sugiere que todas las bases *contienen* OH^-. ¿Dónde están los OH^- en el NH_3? Para solucionar esta dificultad, los químicos empezaron a considerar que las disoluciones acuosas de NH_3 contienen la base débil hidróxido de amonio, NH_4OH, que como base débil, está parcialmente ionizado en iones NH_4^+ y OH^-.

$$NH_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4OH(aq)$$

$$NH_4OH(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Brønsted-Lowry.

En 1923, J. N. Brønsted en Dinamarca y T. M. Lowry en Gran Bretaña propusieron de forma independiente una nueva teoría ácido-base. En esta teoría, un ácido es un dador de protones y una base es un aceptor de protones. Para describir el comportamiento del amoníaco como base, que era difícil con la teoría de Arrhenius, podemos escribir.

$$\underset{\text{Base}}{NH_3} + \underset{\text{Ácido}}{H_2O} \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Brønsted-Lowry.

En la reacción (A) el **H2O actúa como un ácido**. Cede un protón, H+ , que es ganado por el NH3, una base. Como resultado de esta transferencia se forman los iones poliatómicos NH4 + y OH- , los mismos iones que se producen en la disociación del hipotético NH4OH de la teoría de Arrhenius. Como el NH3(aq) es una base débil, deberíamos considerar la reacción inversa de la (A). En esta reacción inversa el NH4 + es un ácido y el OH- una base

$$\underset{\text{Base}}{NH_3} + \underset{\text{Ácido}}{H_2O} \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

$$\underset{\text{Ácido}}{NH_4^+} + \underset{\text{Base}}{OH^-} \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. **Brønsted-Lowry**

***Teoría de Brønsted- Lowry*:** esta teoría es de carácter más general que el concepto de Arrhenius y pone énfasis en la transferencia de un protón (H^+) de un ácido a una base. Un ácido de Brønsted- Lowry es una sustancia que dona un protón a otra sustancia y una base es una sustancia que acepta un protón de otra sustancia. El agua puede actuar como ácido y como base dependiendo de la sustancia con quien reaccione, a estas sustancias se denominan anfóteras.

H^+ : Ö — H → [H — Ö — H]$^+$ ion hidrónio

(con un H unido debajo de cada O)

En virtud de que el concepto de Brønsted- Lowry pone énfasis en la transferencia de protones, también se aplica a reacciones que se llevan a cabo en disoluciones no acuosas. Por ejemplo:

Teoría de Brönsted-Lowry.

ÁCIDOS:

Sustancia que en disolución **cede H^+**

$$HA \rightarrow A^- + H^+$$

BASES:

Sustancia que en disolución **acepta H^+**

$$B + H^+ \rightarrow BH^+$$

Escuela de Química. Química inorgánica.

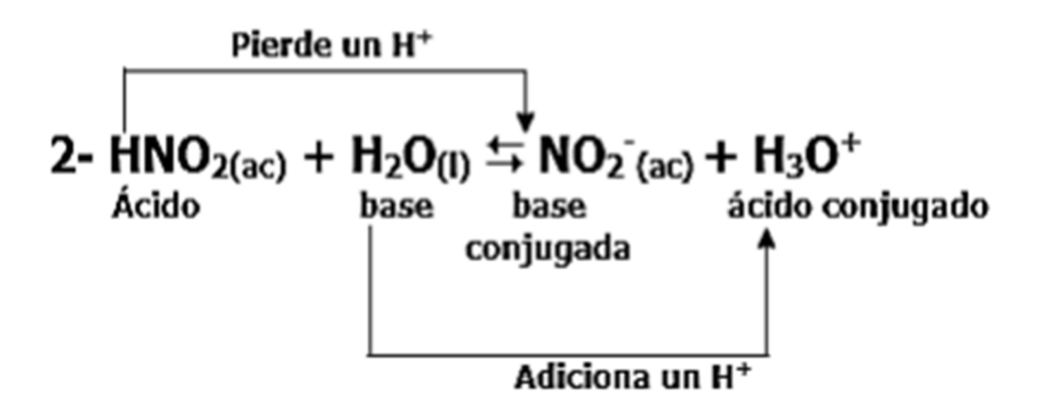
Tema: Teoría ácido base. **Brønsted-Lowry**

Pares conjugados ácido-base

En todo equilibrio ácido base-base hay transferencia de protones tanto en la reacción directa (hacia la derecha), como en la inversa (hacia la izquierda), por ejemplo, consideremos la ecuación siguiente:

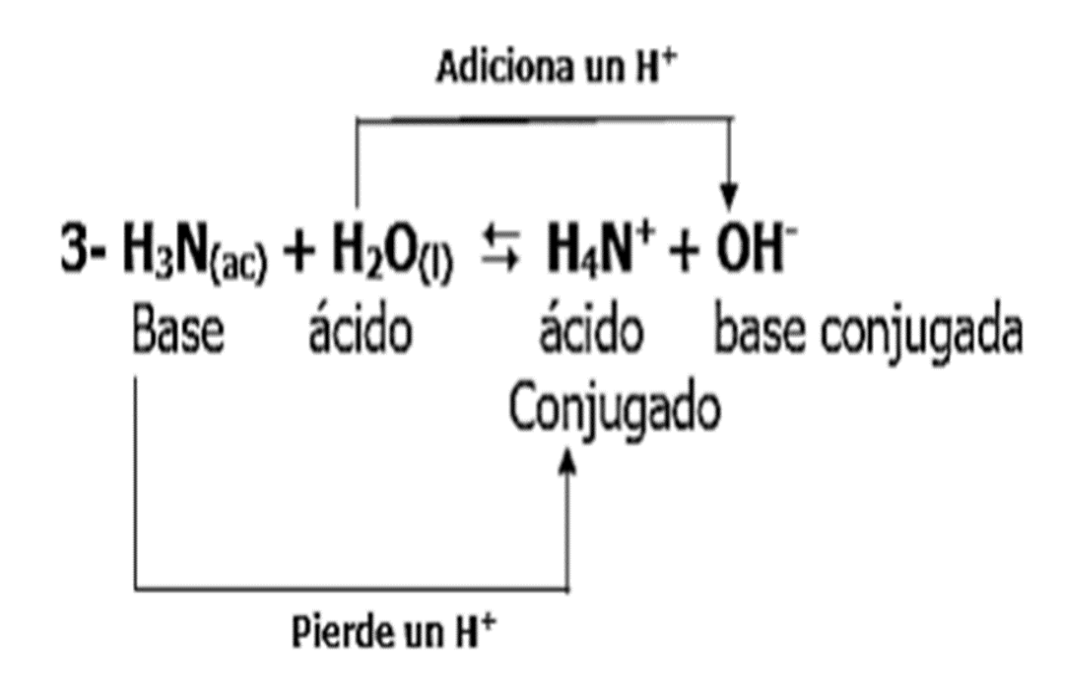
1- $HX_{(ac)} + H_2O_{(l)} \rightarrow X^-_{(ac)} + H_3O^+_{(ac)}$

Ácido — base — base Conjugada — ácido conjugado



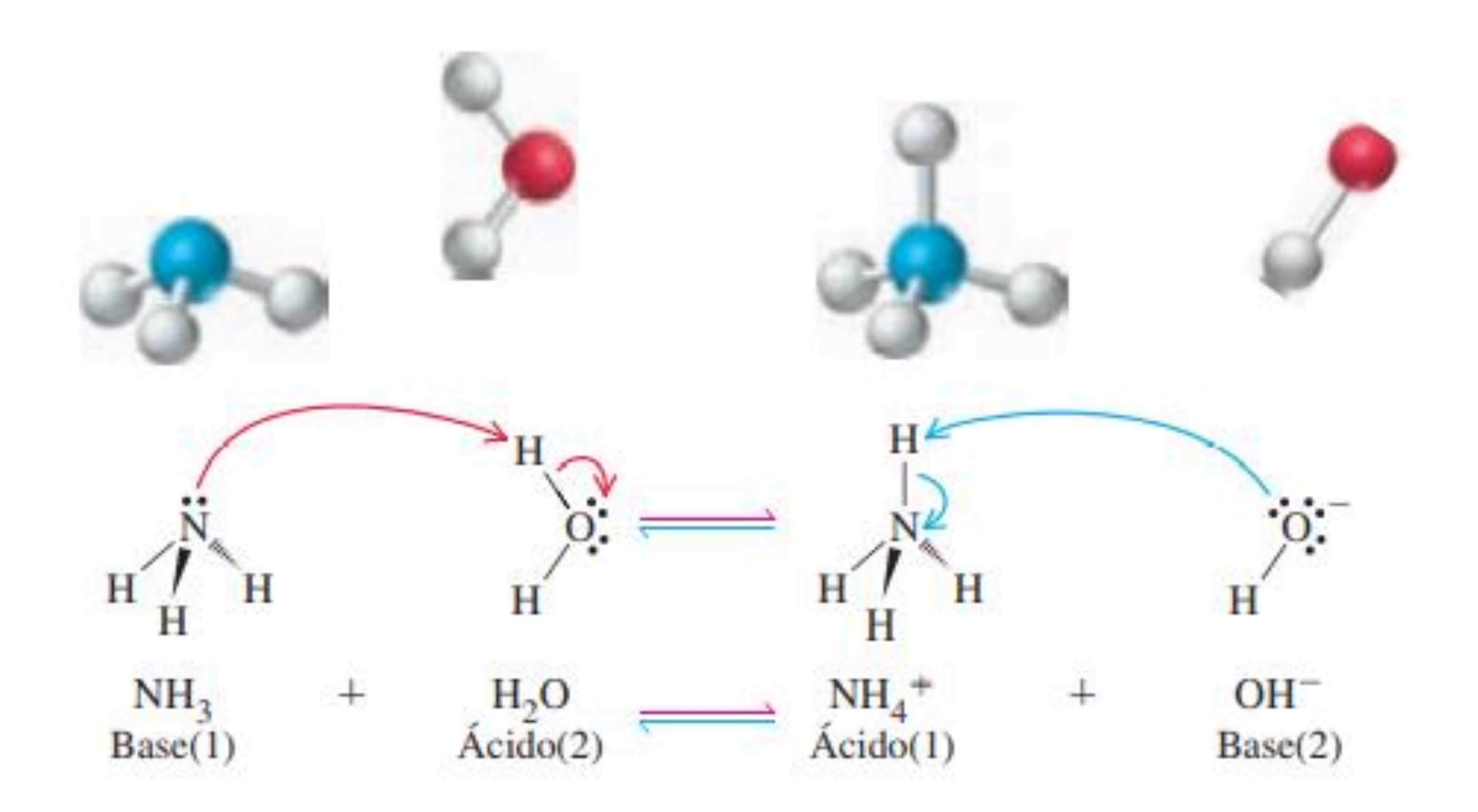
Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. **Brønsted-Lowry**



La base conjugada de una sustancia es simplemente la sustancia original, menos un protón y el ácido conjugado, sustancia original más un protón.

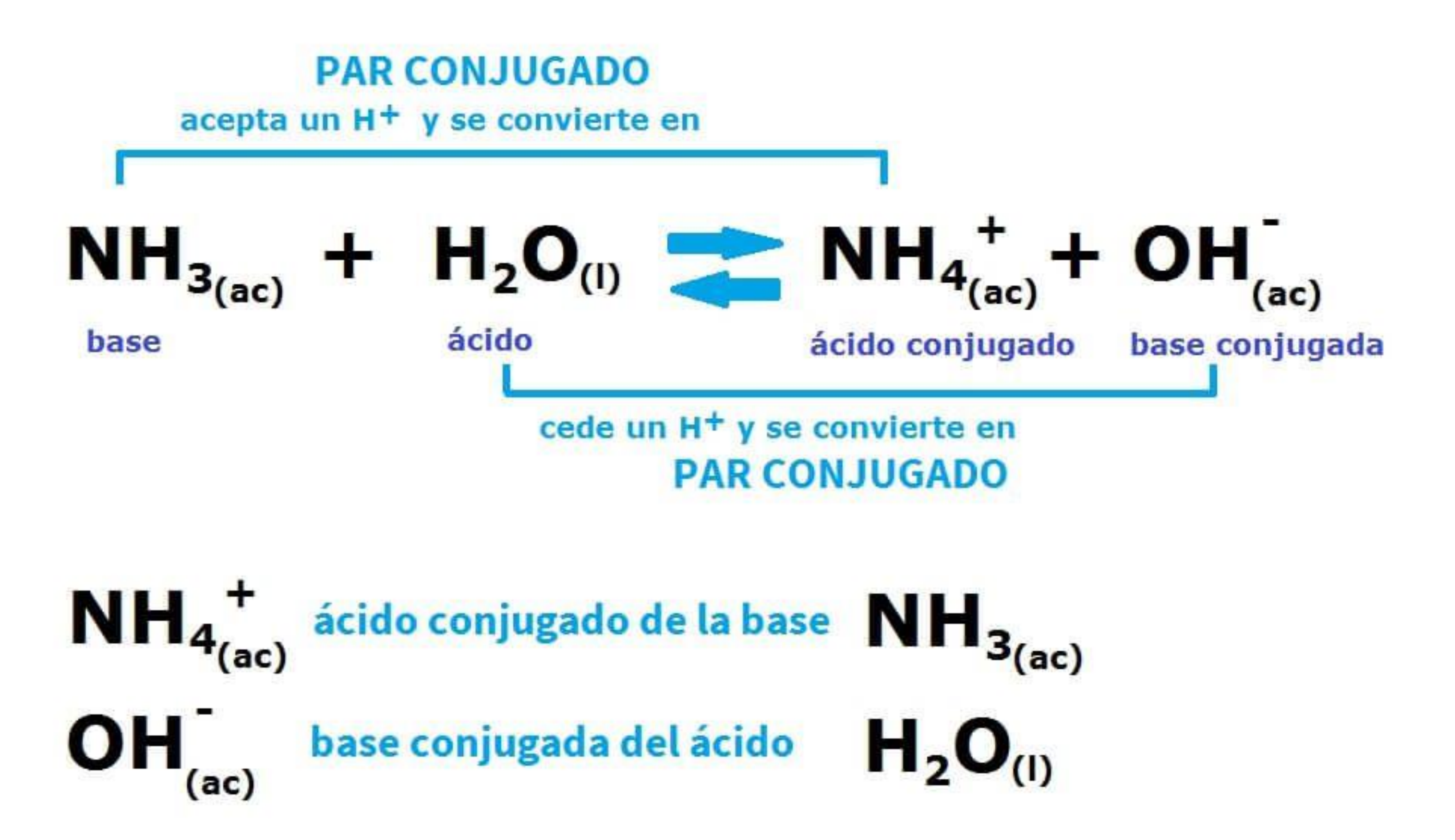
Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. **Brønsted-Lowry**



Reacción ácido-base de Brønsted-Lowry: base débil . Las flechas curvas permiten visualizar cómo fluyen los electrones para la ruptura y formación de los enlaces en la reacción. Las flechas rojas representan la reacción hacia la derecha, directa, y las flechas azules la reacción inversa.

Escuela de Química. Química inorgánica.

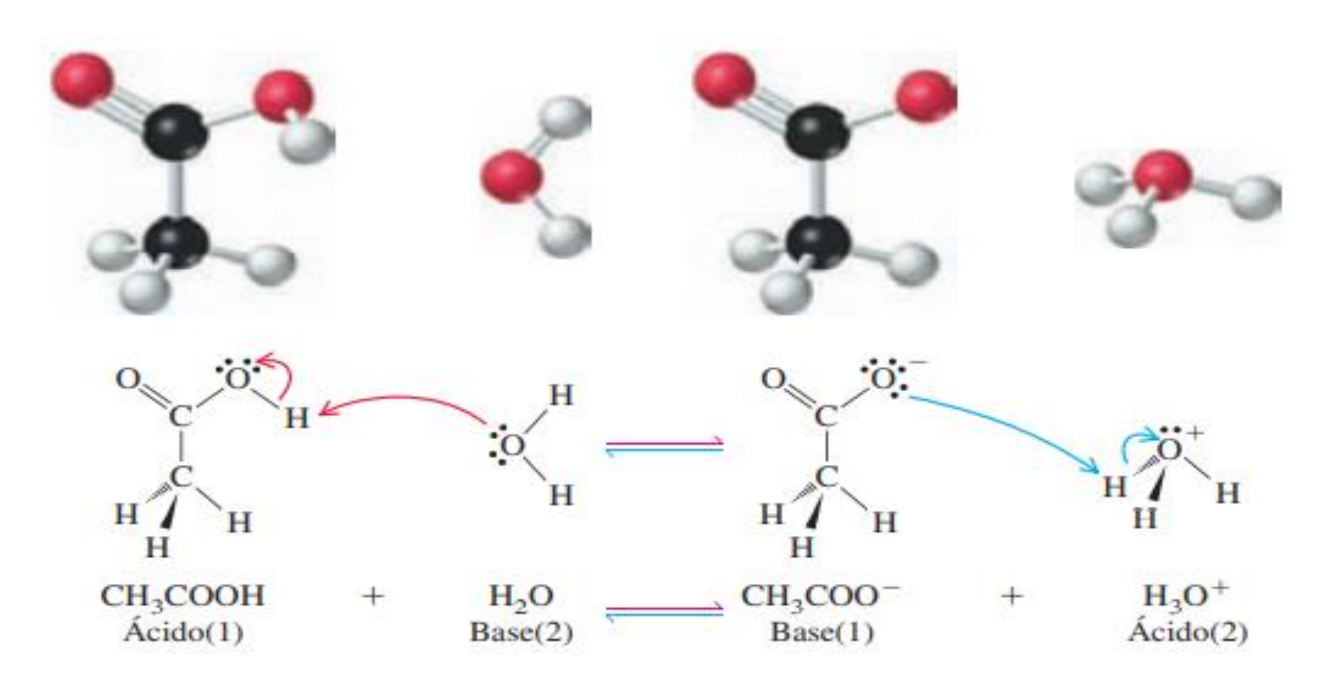
Tema: Teoría ácido base. **Brønsted-Lowry (CONJUGADO)**



Tema: Teoría ácido base. **Brønsted-Lowry (CONJUGADO)**

En una reacción ácido-base, el sentido favorecido de la reacción es desde el miembro más fuerte al más débil de un par conjugado ácido-base.

El **término anfiprótico** es similar al término anfótero, que indica la capacidad de una sustancia para comportarse como un ácido o una base. Anfiprótico implica el concepto de transferencia de protón incluido en la teoría de Brønsted-Lowry de ácidos y bases. Ej. El agua.



Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base.

EJEMPLO 16.1 **Identificación de ácidos y bases de Brønsted-Lowry y sus conjugados**

Para cada una de las siguientes reacciones, identifique los ácidos y las bases, en las reacciones directa e inversa, de la forma indicada en la Ecuación (16.4).

(a) $HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons ClO_2^- + H_3O^+$
(b) $OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$
(c) $NH_3 + H_2PO_4^- \rightleftharpoons NH_4^+ + HPO_4^{2-}$
(d) $HCl + H_2PO_4^- \rightleftharpoons Cl^- + H_3PO_4$

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base.

Planteamiento

Recuerde que un ácido de Brønsted-Lowry pierde un protón y una base de Brønsted-Lowry toma un protón. Considere el $HClO_2$ en la reacción (a). Pierde un protón, H^+, y se convierte en ClO_2^-. Por tanto el $HClO_2$ es un ácido y ClO_2^- es su base conjugada. Ahora considere el H_2O. Acepta el protón del $HClO_2$ y se convierte en H_3O^+. Por tanto, el H_2O es una base y H_3O^+ es su ácido conjugado. En la reacción (b), OCl^- es una base y toma un protón del agua. El OH^- producido en esta reacción es la base conjugada del H_2O.

Resolución

(a) $HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons ClO_2^- + H_3O^+$

Ácido(1) Base(2) Base(1) Ácido(2)

(b) $OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$

Base(1) Ácido(2) Ácido(1) Base(2)

(c) $NH_3 + H_2PO_4^- \rightleftharpoons NH_4^+ + HPO_4^{2-}$

Base(1) Ácido(2) Ácido(1) Base(2)

(d) $HCl + H_2PO_4^- \rightleftharpoons Cl^- + H_3PO_4$

Ácido(1) Base(2) Base(1) Ácido(2)

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base.

TABLA 16.1 Fuerza relativa de algunos ácidos y bases de Brønsted–Lowry

Ácido		Base conjugada	
Ácido perclórico	$HClO_4$	Ion perclorato	ClO_4^-
Ácido yodídrico	HI	Ion yoduro	I^-
Ácido bromhídrico	HBr	Ion bromuro	Br^-
Ácido clorhídrico	HCl	Ion cloruro	Cl^-
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Ion sulfato de hidrógeno	HSO_4^-
Ácido nítrico	HNO_3	Ion nitrato	NO_3^-
Ion hidronio[a]	H_3O^+	Agua[a]	H_2O
Ion hidrógeno sulfato	HSO_4^-	Ion sulfato	SO_4^{2-}
Ácido nitroso	HNO_2	Ion nitrito	NO_2^-
Ácido acético	CH_3COOH	Ion acetato	CH_3COO^-
Ácido carbónico	H_2CO_3	Ion carbonato de hidrógeno	HCO_3^-
Ion amonio	NH_4^+	Amoníaco	NH_3
Ion hidrógeno carbonato	HCO_3^-	Ion carbonato	CO_3^{2-}
Agua	H_2O	Ion hidróxido	OH^-
Metanol	CH_3OH	Ion metóxido	CH_3O^-
Amoníaco	NH_3	Ion amida	NH_2^-

Aumento de la fuerza del ácido (↑)

Aumento de la fuerza de la base (↓)

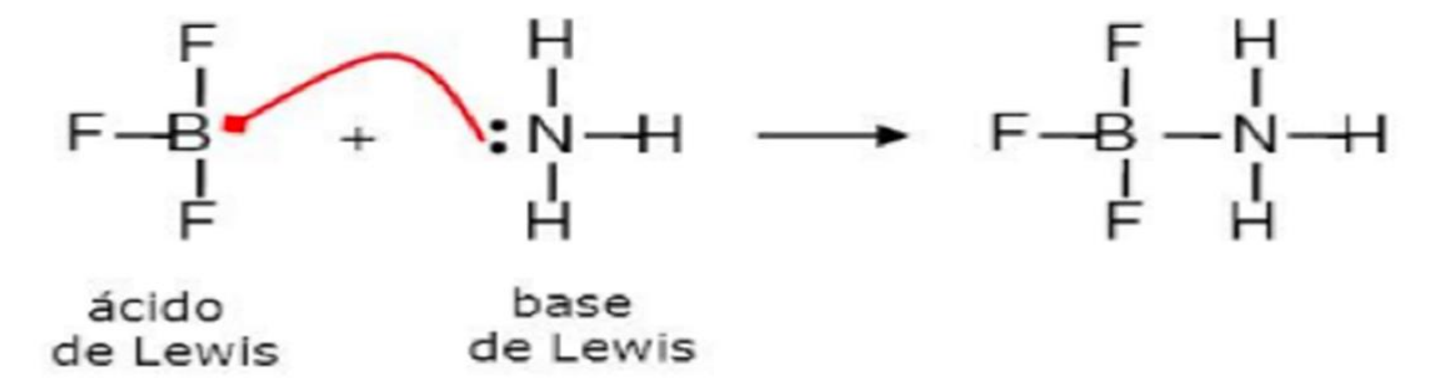
Teoría ácido base de LEWIS

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. LEWIS.

Según Lewis, los ácidos y bases se definen como:

Ácido: un ácido de Lewis, se define como una sustancia capaz de compartir, o aceptar un par de electrones. Eso significa que tendrá orbitales vacíos.

Base: una base de Lewis, es una sustancia con capacidad para compartir o dar pares de electrones. Eso significa que tendrá pares de electrones libres.



En la reacción entre un ácido y una base se formará un enlace covalente coordinado o dativo.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. LEWIS.

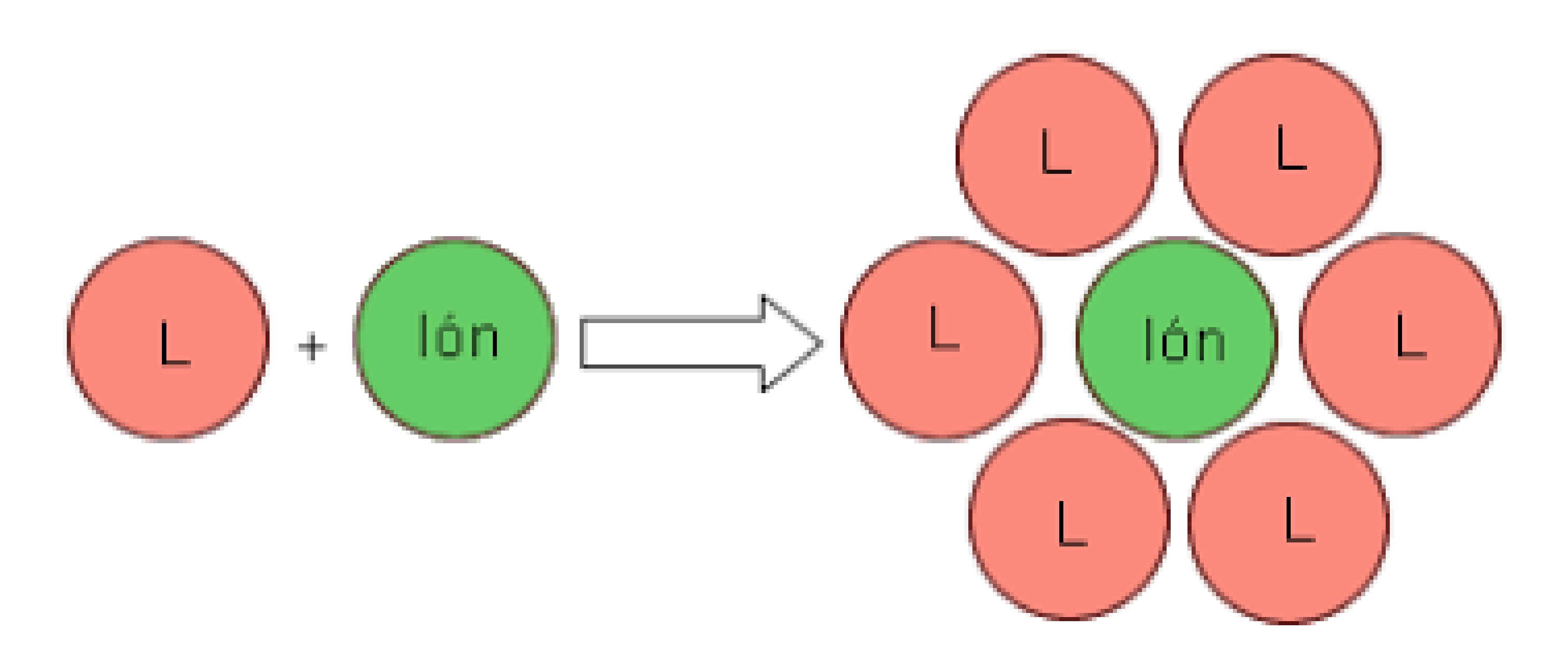
$$A\bigcirc + (:)B \Longrightarrow A \leftarrow B$$

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. LEWIS.

La reacción de la cal (CaO) con dióxido de azufre es una reacción importante para la reducción de las emisiones de SO2 de las plantas de energía por combustión de carbón. Esta reacción entre un sólido y un gas pone de manifiesto que las reacciones ácido-base de Lewis pueden ocurrir en todos los estados de la materia. La flecha roja curva pequeña sugiere que se reordena un par de electrones en la estructura de Lewis

Aplicación de la teoría de Lewis.

Formación de complejos.



Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. LEWIS.

EQUILIBRIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

INTRODUCCIÓN

Complejos: combinaciones de orden superior Ml_n debidas a la intensa acción de los iones metálicos (ion Central) que son cationes sobre los grupos negativos o sobre los extremos negativos de moléculas neutras polares (ligandos)

M (aceptor) + L (donador) = MLn (complejo)
Acido de Lewis — Base de Lewis

Es la neutralización de Lewis: formación de un enlace covalente coordinado

$$H{:}\ddot{N}{:}H_{(H)} + H^+ \Rightarrow \left[H{:}\ddot{N}{:}(H)(H) \rightarrow H \right]^+$$

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. LEWIS.

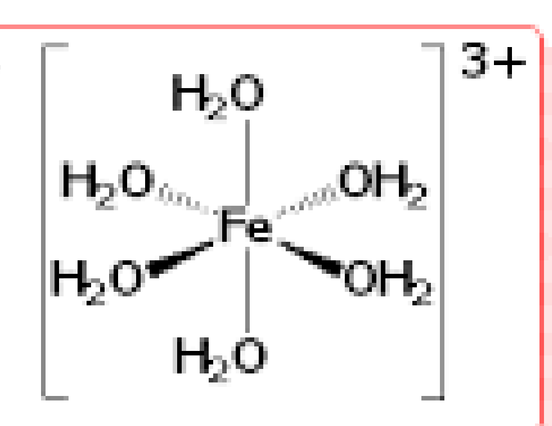
$Fe(NO_3)_3 + H_2O \longrightarrow Fe^{3+}{}_{(ac)} + 3NO_3^-$

catión complejo: $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$

ión hexaacuohierro(III)

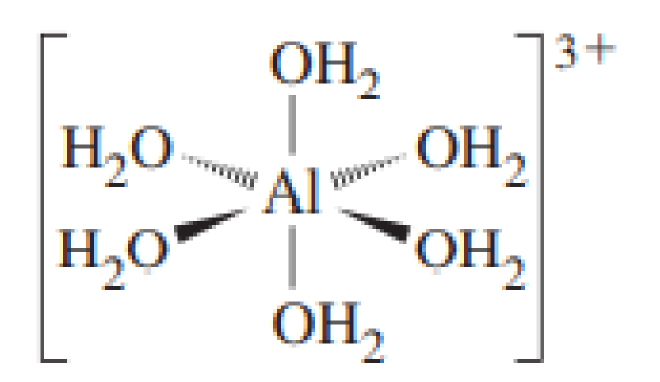
átomo central: Fe^{3+}

ligandos: OH_2 (oxígeno dador)



Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. LEWIS.

Una aplicación importante de la teoría ácido-base de Lewis implica la formación de *iones complejos*. Los iones complejos son iones poliatómicos que contienen un ion metálico central al que se unen otros iones o moléculas pequeñas. En disolución acuosa se forman los *iones metálicos hidratados* porque el agua actúa como una base de Lewis y el ion metálico como un ácido de Lewis. Las moléculas de agua se unen al ion metálico por medio de enlaces covalentes coordinados. Así, por ejemplo, cuando se añade $AlCl_3$ anhidro al agua, la disolución resultante se calienta debido al calor desprendido en la formación del ion metálico hidratado $[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq)$



Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. RESUMEN DE TEORIA ÁCIDO BASE

Identificación de los ácidos y bases de Lewis

De acuerdo con la teoría de Lewis, las dos reacciones siguientes son reacciones ácido-base. ¿Qué especie es el ácido y cuál la base?

(a) $BF_3 + F^- \longrightarrow BF_4^-$

(b) $OH^-(aq) + CO_2(aq) \longrightarrow HCO_3^-(aq)$

Planteamiento

Recuerde que en la teoría de Lewis una reacción ácido-base implica el movimiento de electrones. El ácido de Lewis acepta electrones y la base de Lewis cede electrones. En este ejemplo, es necesario identificar la especie que está aceptando los electrones y la que está cediendo los electrones.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. RESUMEN DE TEORIA ÁCIDO BASE

Resolución

(a) En el BF_3, el átomo de B tiene un orbital vacío y un octeto incompleto. El ion fluoruro tiene un octeto de electrones en la capa externa, por tanto el BF_3 es el ácido, el aceptor de pares de electrones. El ion F^- es la base, el dador de pares de electrones.

(b) Ya hemos identificado el ion OH^- como una base de Lewis, de forma que podemos suponer que es la base y que el $CO_2(aq)$ es el ácido de Lewis. Podemos comprobar que esto es así mediante las siguientes estructuras de Lewis. Como en la reacción (16.20), se necesita una redistribución de un par de electrones de uno de los dobles enlaces, como indica la flecha roja.

$$\mathrm{H{-}\ddot{\underset{..}{O}}:^{-}} + \mathrm{O{=}C{=}O} \longrightarrow \left[\mathrm{H{-}O{-}C({-}O)({=}O)}\right]^{-}$$

Conclusión

Típicamente, aquellas especies que tienen los orbitales llenos son bases de Lewis, y aquellas con orbitales vacíos son ácidos de Lewis. La transferencia de densidad electrónica desde una base de Lewis hasta un orbital vacío en un ácido de Lewis es un concepto recurrente en química. Se utilizará este concepto en los últimos capítulos, así como en química orgánica. Para describir la reacción en (b) de esta forma, es necesario considerar la estructura electrónica del CO_2 en términos de teoría de orbitales moleculares. Alguno de los orbitales $2p$ de los átomos de carbono y oxígeno del CO_2 se combinan para dar orbitales moleculares de tipo π enlazante y antienlazante. Una situación similar se describe en el Capítulo 11 (*véase* la Figura 11.33). El orbital vacío del CO_2 que acepta el par solitario del OH^- es un orbital de tipo π antienlazante.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. RESUMEN DE TEORIA ÁCIDO BASE

EJEMPLO PRÁCTICO A: Identifique los ácidos y las bases de Lewis en estas reacciones.

(a) $BF_3 + NH_3 \longrightarrow F_3BNH_3$

(b) $Cr^{3+} + 6\,H_2O \longrightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+}$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Identifique los ácidos y bases de Lewis en las reacciones.

(a) $Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow [Al(OH)_4]^-$

(b) $SnCl_4 + 2\,Cl^- \longrightarrow [SnCl_6]^{2-}$

Resumen de teoría ácido base.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. RESUMEN DE TEORIA ÁCIDO BASE

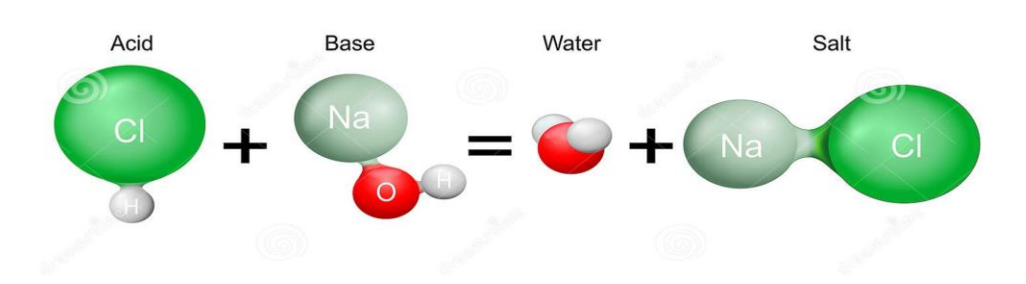
TEORÍA	**Arrhenius** (teoría iones en agua)	**Brönsted-Lowry** (teoría protónica)	**Lewis** (teoría electrónica)
Definición de ácido	Da iones H^+ en agua.	Dador de protones.	Aceptor par de electrones.
Definición de base	Da iones OH^- en agua.	Aceptor de protones.	Dador par de electrones.
Reacciones ácido-base	Formación de agua	Transferencia protónica.	Formación de enlace covalente coordinado.
Ecuación	$H^+ + OH^- \leftrightarrows H_2O$	$HA + B \leftrightarrows A^- + BH^+$	$A + :B \leftrightarrows A:B$
Limitaciones	Aplicable únicamente a disoluciones acuosas	Aplicable únicamente a reacciones de transferencia protónica	Teoría general

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. TEORIA GENERAL DE ÁCIDO BASE.

TEORIA GENERAL DE ÁCIDO BASE

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. TEORIA GENERAL DE ÁCIDO BASE.

Teoría general ácido–base: en todas las teorías respecto a los ácidos y las bases, los ácidos se definen como sustancias que pueden donar una especie positiva o aceptar una especie negativa, mientras que las bases se definen como sustancias que pueden donar especies negativas o aceptar especies positivas. Todas las definiciones pueden generalizarse mediante la definición de la acidez y basicidad.



OTRAS TEORIAS ÁCIDOS BASES.
LUX Y FLOOD

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. RESUMEN DE TEORIA ÁCIDO BASE

Teoría ácido- base de Lux y Flood: la definición propuesta por Flux en el 1939 y ampliada por Flood en el 1947 considera las reacciones ácido-base en termino del ion oxido, los ácidos son aceptores se iones óxidos y las bases son donadores de iones óxidos. Incluyen óxidos metálicos (básicos) (CaO, PbO) y óxidos no metálicos (ácidos), (SO_3, SiO_2) que reaccionan para formar sales.

Reacciones como: **$CaO + SiO_2 \Rightarrow CaSiO_3$; $PbO + SO_3 \Rightarrow PbSO_4$**
Los ácidos no necesitan ser un oxido, como podemos demostrar, por las reacciones de los pirosulfatos con óxidos de titanio, niobio o Tántalo:

$TiO_2 + Na_2S_2O_7 \Rightarrow Na_2SO_4 + TiOSO_4$
Base, ácido, oxisal, oxisal con doble anión

LUX-FLOOD CONCEPT

- An acid is an oxide acceptor
- Base is an oxide donor

Example :

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$

BASE (CaO) **ACID** (SiO_2)

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. RESUMEN DE TEORIA ÁCIDO BASE

Lux-Flood Reactions

Acids are oxide acceptors, bases are oxide donors

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$

base acid

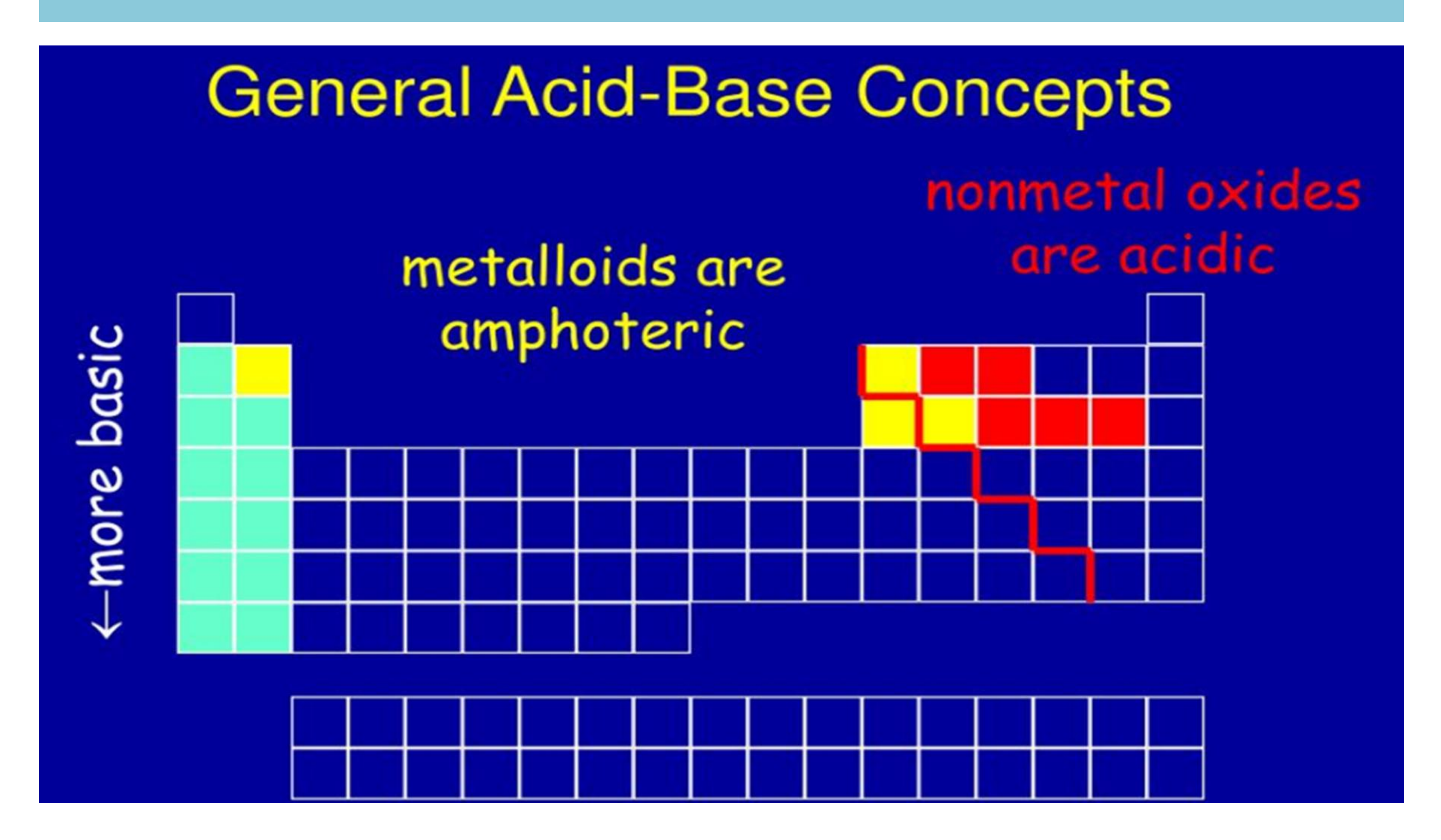
$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca^{2+} + 2\ OH^-$$

basic anhydride

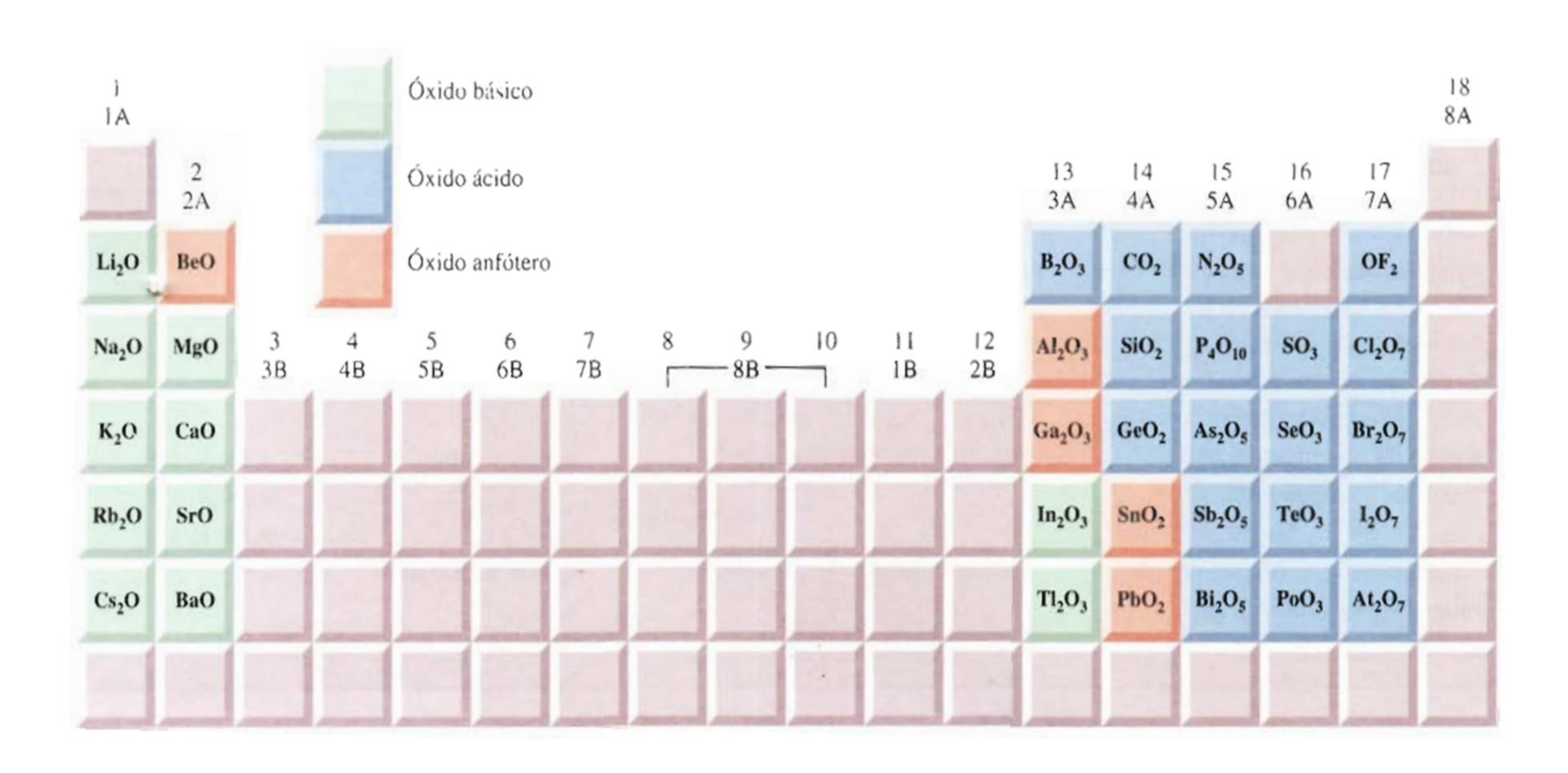
$$SiO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SiO_3$$

acidic anhydride

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. RESUMEN DE TEORIA ÁCIDO BASE



Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. RESUMEN DE TEORIA ÁCIDO BASE



Los óxidos metálicos básicos reaccionan con el agua para formar hidróxidos metálicos:

$$Na_2O(s) \xrightarrow{H_2O} 2NaOH(ac)$$

$$BaO(s) \xrightarrow{H_2O} Ba(OH)_2(ac)$$

Las reacciones entre los óxidos ácidos y el agua son como sigue:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$
$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_4(ac)$$
$$N_2O_5(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2HNO_3(ac)$$
$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \rightleftharpoons 4H_3PO_4(ac)$$
$$Cl_2O_7(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2HClO_4(ac)$$

REACCION DE NEUTRALIZACION DE LUX Y FLOOD

Las reacciones que ocurren entre los óxidos ácidos y las bases, así como las que se dan entre los óxidos básicos y los ácidos, se parecen a las reacciones ácido-base ordinarias en las que los productos son una sal y agua:

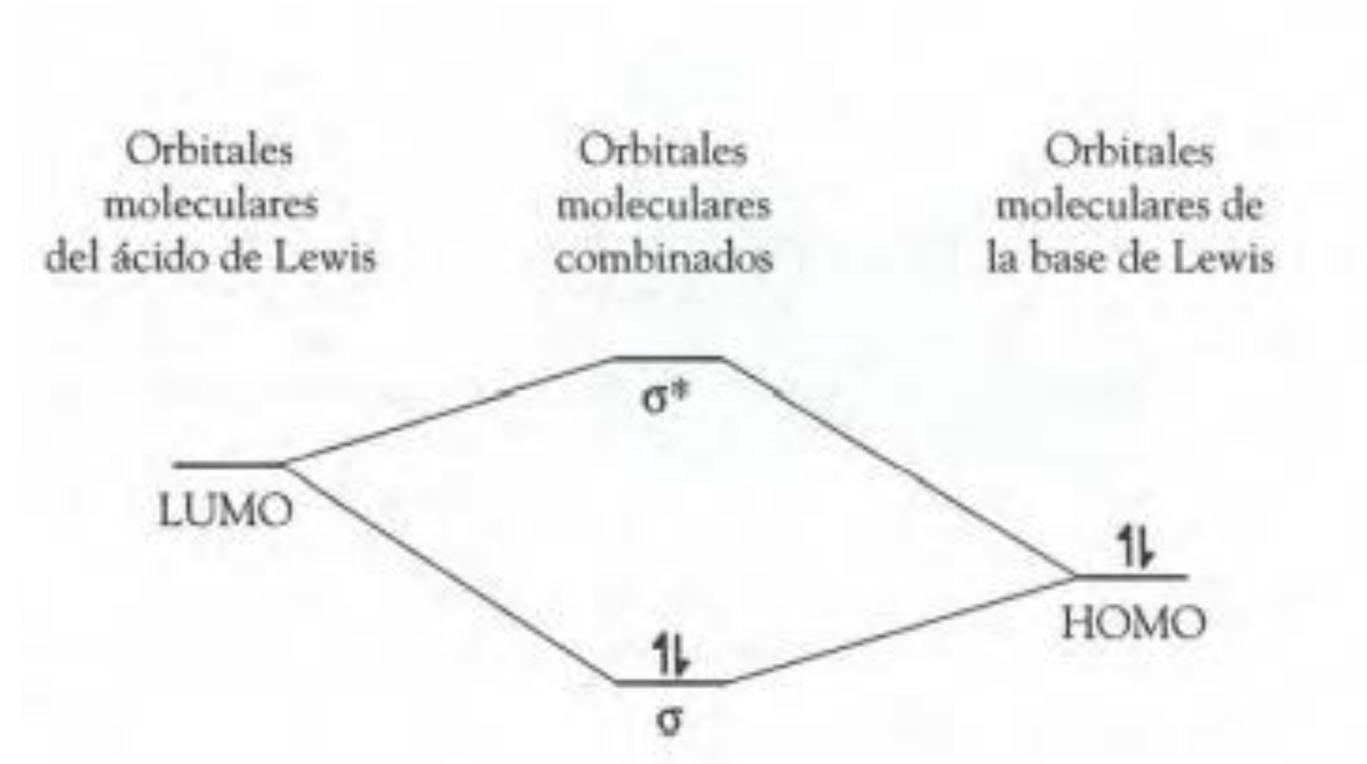
$$\underset{\text{óxido ácido}}{CO_2(g)} + \underset{\text{base}}{2NaOH(ac)} \longrightarrow \underset{\text{sal}}{Na_2CO_3(ac)} + \underset{\text{agua}}{H_2O(l)}$$

$$\underset{\text{óxido básico}}{BaO(s)} + \underset{\text{ácido}}{2HNO_3(ac)} \longrightarrow \underset{\text{sal}}{Ba(NO_3)_2(ac)} + \underset{\text{agua}}{H_2O(l)}$$

Conceptos de ácidos-bases duros-blandos de Pearson.

Concepto ácido-base duro-blando (ABDB).

Conceptos de ácidos-bases duros-blandos de Pearson



Traslapo de un molecular orbital vacío (LUMO)del ácido de Lewis con un orbital HOMO de molecular lleno (HOMO) de la base de Lewis.

Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. **ácidos-bases duros-blandos de Pearson**

Los químicos han intentado encontrar un enfoque empírico más cualitativo para la predicción de reacciones. Por ejemplo, ¿reaccionará el yoduro de sodio con el nitrato de plata para dar yoduro de plata y nitrato de sodio, o reaccionará el yoduro de plata con el nitrato de sodio para dar yoduro de sodio y nitrato de plata?

R. G. Pearson ideó un método muy eficaz para hacer este tipo de predicciones de reacción, el cual se conoce como el Concepto ácido-base duro-blando (ABDB)

El Concepto ácido-base duro-blando (ABDB)

REACCIONES DE PRECIPITACIÓN:

- Una reacción de precipitación consiste en la formación de un compuesto insoluble, que recibe el nombre de precipitado cuando se mezclan dos disoluciones.
- Ejemplo: Al reaccionar nitrato de plata con yoduro de potasio, se obtiene un precipitado de yoduro de plata

$$Ag^+ + NO_3^- \quad + \quad I^- + K^+ \quad \rightarrow \quad \mathbf{AgI\ (s)}\downarrow \quad + \quad NO_3^- + K^+$$

$AgNO_3$ (aq)	KI (aq)	Precipitado	KNO_3 (aq)



R. G. Pearson propuso que los ácidos y bases de Lewis podían clasificarse como "duros" o "blandos". Con base en estas categorías, Pearson demostró que en general una reacción procede en la dirección que aparea el ácido más blando con la base más blanda y el ácido más duro con la base más dura. Se dividieron los elementos como sigue:

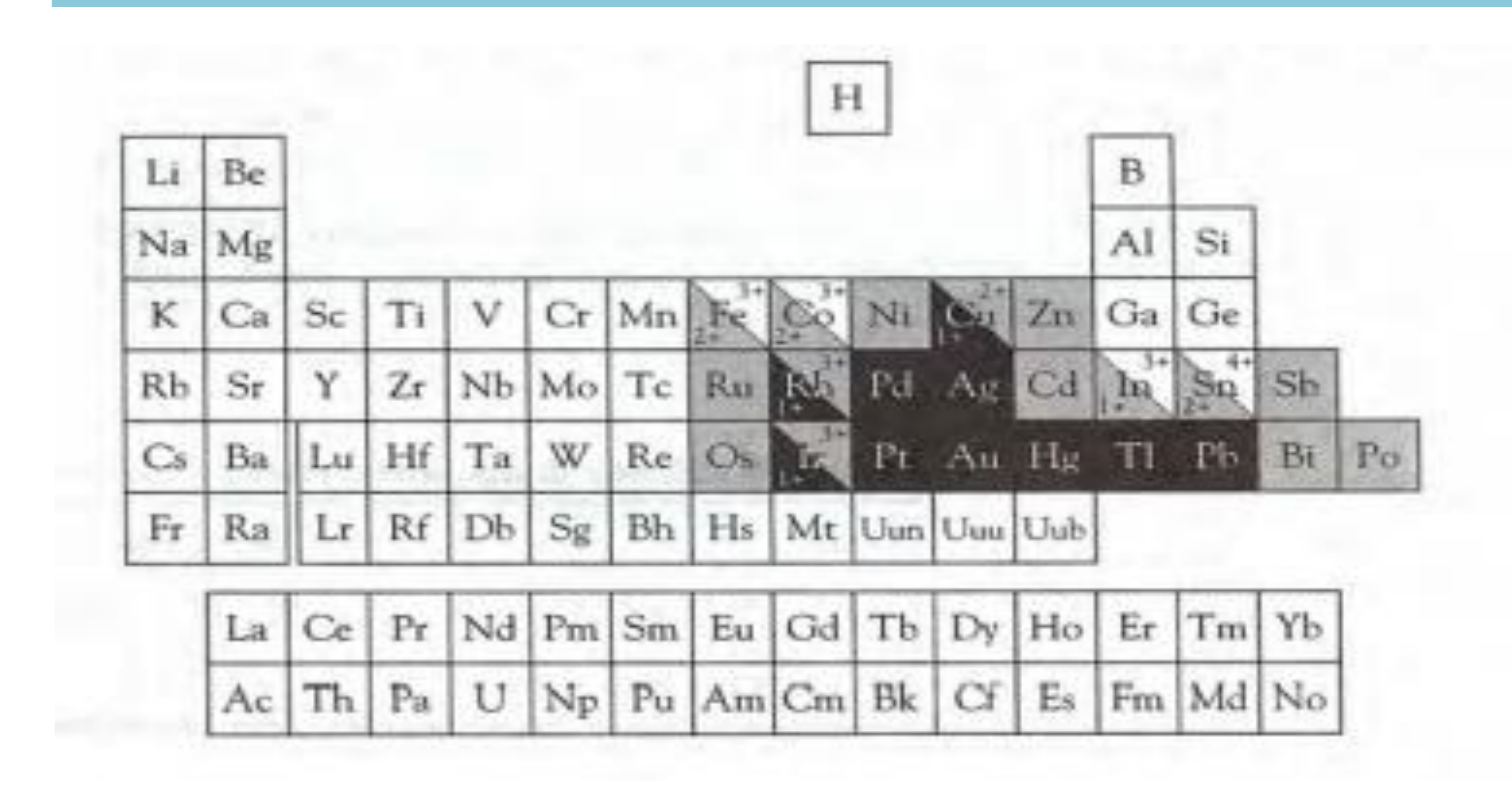
Ácidos duros Los ácidos duros, también conocidos como iones metálicos de clase a, comprenden la mayor parte de los iones metálicos de la tabla periódica. Estos ácidos se caracterizan por su baja electronegatividad y, en muchos casos, por tener alta densidad de carga.

En ocasiones la densidad de carga es la mejor guía en cuanto a dureza, pues clasificamos los iones teóricos H^{+}, B^{3+}YC^{4+} como ácidos duros, y éstos tienen una densidad de carga extremadamente grande, aunque la electronegatividad de estos átomos es muy baja.

Ácidos Blandos: Son iones metálicos de clase b, que son los iones que se encuentran en la parte derecha, en el segmento inferior de los elementos metálicos de la tabla periódica. Son ácidos con bajas densidades de carga, y son los elementos de más electronegatividad. Debido a la baja densidad con la que cuentan, son unos cationes que se polarizan con gran facilidad, por lo cual tienen tendencia a formar enlaces de tipo covalente. De estos ácidos, el más blando de todos es el oro.

Ácidos Intermedios: Los ácidos intermedios se encuentran entre los ácidos blandos y los duros, siendo intermedia también su densidad de carga. Es esencial saber su estado de oxidación para dar valor a su dureza. Por ejemplo, el cobre (I), el cual tiene una densidad de carga de unos 51 C.mm-3 , se dice que es blando, y un ácido intermedio es el cobre (II), con una densidad de carga de 116 C.mm-3 . En el grupo de los ácidos intermedios duros podemos destacar por ejemplo los iones de hierro (III), o el cobalto (III) hidratados.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. **ácidos-bases duros-blandos de Pearson**



Clasificación de los iones ácidos ABDB en duros (en blanco), intermedios (sombreados) y blandos (en negro).

Bases

Duras: Son ligantes de clase a. Se trata de especies relacionadas con el flúor o el oxígeno, ya sea en forma de óxidos, nitratos, hidróxidos, fosfatos, carbonatos, sulfatos, etc. Los iones de este grupo tienen una densidad de carga grande relativamente. Por ejemplo, un duro intermedio es el cloruro.

Bases

Blandas: Ligantes de clase b. Se trata de los no metales DE menor electronegatividad, como por ejemplo el carbono, el azufre, o el yodo entre otros. Dichos iones, son grandes y polarizables, tendiendo a favorecerse la formación de enlaces de tipo covalentes.

Bases

Intermedias: Igual que los ácidos también hay bases intermedias, a pesar de que no podemos decir que estas categorías sean algo rígido e inamovible. Por ejemplo, los iones halogenuro forman series que van desde el fluoruro por ejemplo, el cual es considerado muy duro, hasta el cloruro, un ion intermedio, o el ion yodo, el cual es blando.

Tema: Teoría ácido base. **ácidos-bases duros-blandos de Pearson**



Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. **ácidos-bases duros-blandos de Pearson**

Aumento de dureza →			Aumento de dureza ↑
N	O	F	
P	S	Cl	
As	Se	Br	

Duro · Blando · Intermedio

1 H														
3 Li	4 Be													
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi
87 Fr	88 Ra	89 Ac												

Bases duras	*intermedias*	*blandas*
F^-, OH^-, H_2O, NH_3	Br^-, N_3^-, SO_3^{2-}	H^-, R^-, CN^-, CO, I^-
SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, O^{2-}	SCN^- (N es el centro básico)	SCN^- (S es el centro básico)
NR_3, R_2O	C_6H_5N (piridina)	PR_3, SR_2, RS^-

Resumiendo:

Acidos Duros – AD – Cationes muy pequeños y muy cargados.
Cationes fuertemente polarizantes $r^+ \downarrow, q^+ \uparrow$
H^+, Alcalinos, alcalinotérreos, Elementos de transición ligeros en altos estados de oxidación (Ti^{4+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+})

Acidos Blandos – AB – Cationes grandes o con poca carga.
Cationes poco polarizantes $r^+ \uparrow, q^+ \downarrow$
Elementos de transición más pesados o en bajo estado de oxidación (Ag^+, Cu_2^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+})

Bases Duras – BD – Aniones muy pequeños o con poca carga.
Aniones poco polarizables $r^- \downarrow, q^- \downarrow$
OH^-, haluros, que atraen fuertemente sus electrones

Bases Blandas – BB – Aniones grandes y muy cargados.
Aniones fuertemente polarizables $r^- \uparrow, q^- \uparrow$
Sujetan poco a sus electrones (I^-, S^{2-}, H^-)

El duro con el duro → pequeños → poco deformables → Interacción electrostática
El blando con el blando → grandes → polarización → Interacción covalente

Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. **ácidos-bases duros-blandos de Pearson**

El duro con el duro → pequeños → poco deformables → Interacción electrostática

Interacciones Acido duro – base dura son básicamente de tipo electrostático, "*iónico*".

(Li^+, Na^+, K^+) – (F^-, OH^-)

$$U_r = \frac{Z^+ \cdot Z^-}{r^+ + r^-}$$

Cuanto más pequeños sean los iones (más duros)
Mayor será la fuerza de interacción

El duro con el duro

El blando con el blando → grandes → polarización → Interacción covalente

Interacciones Acido blando – base blanda son básicamente de tipo covalente

(Ag^+, Hg^{2+}) – (Cl^-, I^-)

Acidos blandos, cationes de transición que NO tienen configuración de Gas Noble, luego son más polarizantes, muy en particular los cationes con configuración "d^{10}".

Bases blandas, fuertemente polarizables, unidas a ácidos polarizantes.

Una mayor polarización apoya la existencia de una interacción covalente.

Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. **ácidos-bases duros-blandos de Pearson**

Table 7.5 Classification of hard and soft acids and bases

Hard Acids	*Borderline Acids*	*Soft Acids*
H^+, Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}	$B(CH_3)_3$	$(BH_3)_2$
BF_3, Al^{3+}, $AlCl_3$, $Al(CH_3)_3$	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}	$GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3
Mn^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{VI}, Mn^{VII}, Mo^{VI}, W^{VI}	Ru^{2+}, Rh^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}	Cu^+, $Co(CN)_5^{3-}$, Ag^+, Cd^{2+}
Sc^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Lu^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}	Rh^{3+}, Ir^{3+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}	Pt^{2+}, Pt^{4+}, Au^+, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Tl^+
VO^{2+}, UO_2^+, Th^{4+}, Pu^{4+}		M^0
CO_2, SO_3		
Hard Bases	*Borderline Bases*	*Soft Bases*
O^{2-}, OH^-, F^-, Cl^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, $CH_3CO_2^-$	$C_5H_5^-$, N_2, :NO_2^-	H^-, R^-, CN^-, I^-
PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-	$C_6H_5NH_2$, N_3^-, :SO_3^{2-}, Br^-	C_2H_4, RNC, CO
H_2O, ROH, RO^-, R_2O	SCN:$^-$ (N donor)	R_3P, $(RO)_3P$, R_3As, RSH, R_2S
NH_3, RNH_2, N_2H_4		RS^-, $S_2O_3^{2-}$, :SCN^- (S donor)

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 342. **Fig - 126**

Li^+, Na^+, K^+, … son ácidos duros

Na^+ es más duro que K^+, pero más blando que Li^+

Aplicaciones del concepto ABDB

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. **ácidos-bases duros-blandos de Pearson**

La aplicación más importante del concepto ABDB es la predicción de reacciones químicas. Por ejemplo, podemos predecir la reacción en fase gaseosa del fluoruro de mercurio(II) con yoduro de berilio porque el ácido blando mercurio(II) está apareado con el ion fluoruro, una base dura, en tanto que el ion berilio, un ácido duro, está apareado con el ion yoduro, una base blanda. De acuerdo con el concepto ABDB, los iones prefieren asociarse con iones de su propio tipo. Por tanto, la reacción siguiente es de esperar y, de hecho, ocurre:

$$\underset{\text{blando-duro}}{HgF_2(g)} + \underset{\text{duro-blando}}{BeI_2(g)} \rightarrow \underset{\text{duro-duro}}{BeF_2(g)} + \underset{\text{blando-blando}}{HgI_2(g)}$$

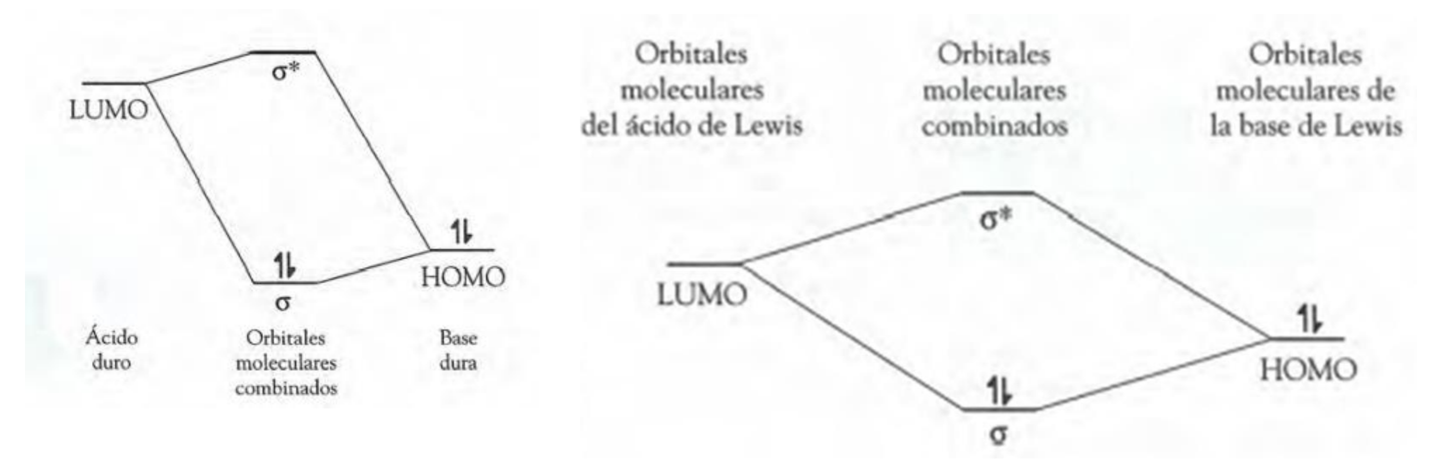
Se puede aplicar el concepto ABDB incluso cuando menos de la mitad de las especies son duras. Es decir, se puede decir que los ácidos más blandos prefieren bases más blandas. Entre los elementos no metálicos la blandura aumenta de extremo superior derecho de la tabla periódica al extremo inferior izquierdo. Por ejemplo, el yodo es el más blando de los halógenos. Por consiguiente, es de esperar que el ion yoduro reaccione con el bromuro de plata porque el ion plata, un ácido blando, prefiere al ion yoduro, una base blanda, respecto al ion bromuro, una base intermedia.

$$AgBr(s) + I^{-}(ac) \rightarrow AgI(s) + Br^{-}(ac)$$

Otro ejemplo es la reacción entre el seleniuro de cadmio y el sulfuro de mercurio(II), donde el ion mercurio(II), un ácido blando, prefiere el ion seleniuro, la base más blanda, en tanto que el ion cadmio, un ácido intermedio, prefiere el ion sulfuro, menos blando:

$$CdSe(s) + HgS(s) \rightarrow CdS(s) + HgSe(s)$$

Podemos expresar esta teoría en términos de orbitales moleculares. La combinación de un ácido blando con una base blanda es análoga a la situación en la que el LUMO del ácido de Lewis tiene más o menos la misma energía que el HOMO de la base de Lewis. La combinación de orbitales da por resultado una energía mucho más baja para el par de electrones que proviene de la base, por lo que produce un enlace covalente fuerte. En el caso del ácido duro y la base dura, las energías del LUMO y el HOMO son muy disímiles, por lo que la interacción de los orbitales no representa una ventaja energética apreciable. Por ello, casi no se forman enlaces covalentes, y el resultado es una interacción iónica.



Aplicaciones del concepto ABDB

El concepto ABDB en geoquímica.

En 1923 el geoquímico V. M. Goldschmidt ideó una clasificación de los elementos químicos relacionada con la historia geológica de la Tierra. A medida que la tierra se enfrió, ciertos elementos se separaron y se integraron a la fase metálica del núcleo del planeta (los siderófilos), otros formaron sulfuros (los calcófilos), algunos más formaron silicatos (los litófilos), en tanto que otros escaparon para formar la atmósfera (los atmófilos). Esta clasificación aún se utiliza hoy día en diversas formas modificadas. Aquí consideraremos las categorías en términos de las formas de los elementos en la superficie terrestre.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. **ácidos-bases duros-blandos de Pearson**

El concepto ABDB en geoquímica.

Con base en esta modificación de la clasificación de Goldschmidt, consideramos atmófilos a los no metales poco reactivos presentes sólo en la atmósfera en sus formas elementales (los gases nobles y e! dinitrógeno); litófilos a los metales y no metales presentes principalmente como óxidos, silicatos, sulfatos o carbonatos; calcófilos a los elementos que por lo común se encuentran como sulfuros; y siderófilos a los metales que, en la superficie terrestre, se encuentran normalmente en la forma elemental. En la Siguiente tabla se muestra la distribución de los litófilos, calcófilos y siderófilos en la tabla periódica de acuerdo con esta asignación

Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. **ácidos-bases duros-blandos de Pearson**

Grupo I	Grupo II	Grupo III	Grupo IV	Grupo V
$AgCl$	HgS	MnS	$CaCO_3$	Na^+
$PbCl_2$	CdS	FeS	$SrCO_3$	K^+
Hg_2Cl_2	CuS	CoS	$BaCO_3$	NH_4^+
	SnS_2	NiS		Mg^{2+}
	As_2S_3	ZnS		
	Sb_2S_3	$Al(OH)_3$		
	Bi_2S_3	$Cr(OH)_3$		

Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. **ácidos-bases duros-blandos de Pearson**

V · T · E

Clasificación de Goldschmidt en la tabla periodica

Grupo → / ↓ Periodo	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca		21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
			*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
			**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

Clasificación de Goldschmidt: Litófilos · Siderófilos · Calcófilos · Atmósfilos · Sinteticos

Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. **ácidos-bases duros-blandos de Pearson**

CLASIFICACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS ELEMENTOS: Goldschmidt (1.923): "...Los meteoritos representan un experimento natural de donde se puede deducir el comportamiento de los elementos químicos....."

Según su afinidad química los clasifica en:

1. SIDERÓFILOS (fase Metálica)
2. CALCÓFILOS (fase Sulfuro)
3. LITÓFILO (fase Silicato)
4. ATMÓFILO (Gases)

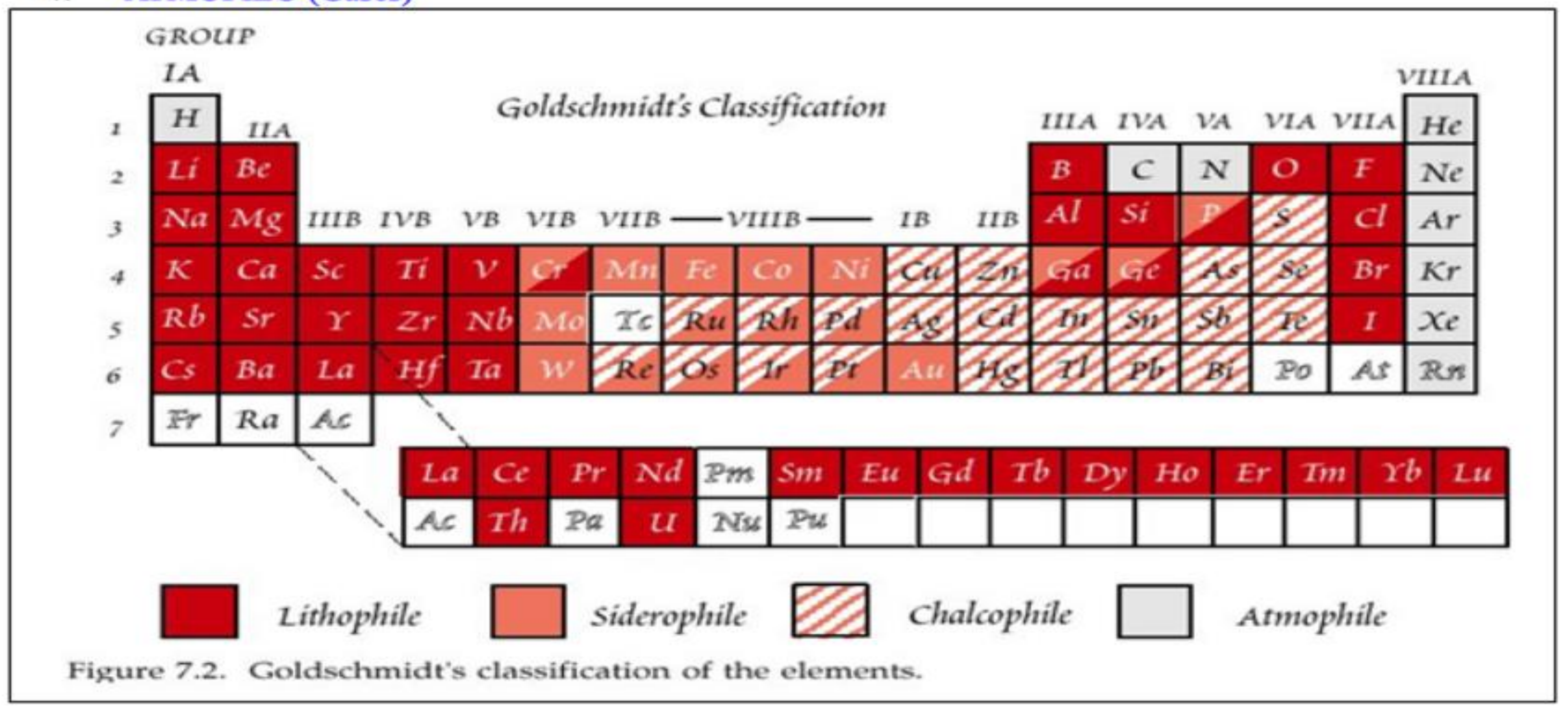


Figure 7.2. Goldschmidt's classification of the elements.

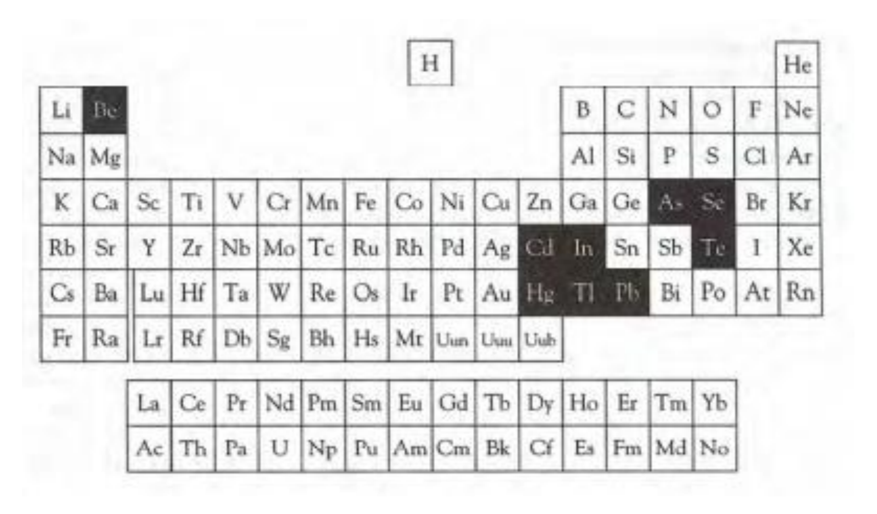
Aspectos biológicos

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. **ácidos-bases duros-blandos de Pearson**

Aspectos biológicos.

Analicemos los elementos que se consideran tóxicos.

De acuerdo con la regla de Bertrand, todo elemento es bioquímicamente tóxico por encima de cierto nivel de ingesta característico de ese elemento. La concentración a la que la toxicidad comienza es lo que determina si, por razones prácticas, calificaríamos como "tóxico" a ese elemento. Aquí estudiaremos sólo aquellos elementos para los cuales la toxicidad se inicia a concentraciones muy bajas.



Elementos considerados como especialmente tóxicos (en negro).

Podemos utilizar el concepto ABDB como ayuda para entender por qué la toxicidad de estos elementos es tan grande.

Aspectos biológicos.

El grupo tiol (-SR), que es parte del aminoácido cisteína, es un componente común de las enzimas. En condiciones normales el zinc se enlaza a muchos de los lugares tiólicos, pero los metales tóxicos (salvo el berilio) son más blandos que el zinc y se enlazan de manera preferente. El berilio, por otra parte, es un ácido duro y, como tal, se enlaza preferentemente a los lugares ocupados por otro elemento del grupo 2, el ácido duro magnesio.

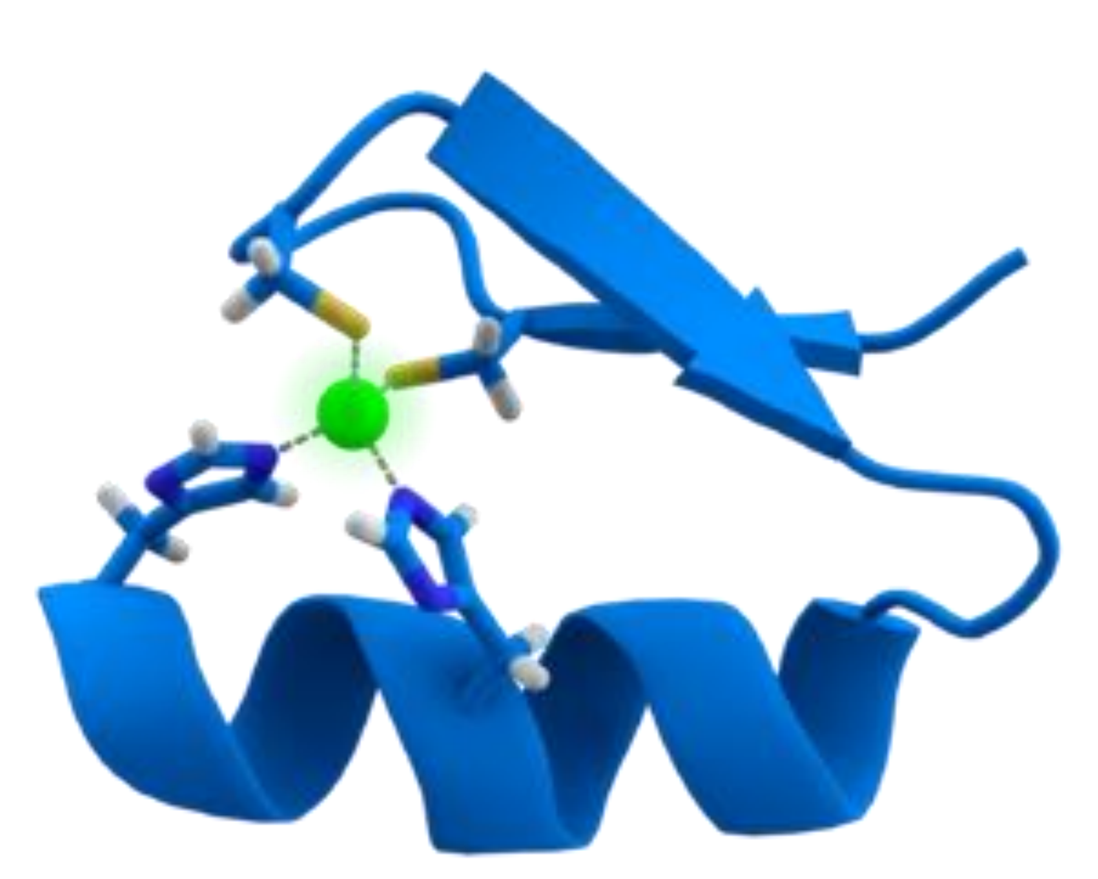
cysteine

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. **ácidos-bases duros-blandos de Pearson**

Aspectos biológicos.

HS OH NH_2

cysteine



Representación del motivo de dedo de zinc Cys2His2, que consiste en una hélice alfa y una lámina beta antiparalela. El ion de zinc (verde) está coordinado por dos histidinas y dos cisteínas.

Aspectos biológicos.

Los no metales y semimetales tóxicos para el ambiente, el arsénico, el selenio y el telurio, son bases muy blandas. La forma bioquímica de su toxicidad no se comprende del todo, pero es probable que se deba a su unión preferencial con ácidos intermedios como el hierro(II) y el zinc, la cual impide que los metales desempeñen sus funciones indispensables en las enzimas.

Aspectos biológicos.

El selenio es un caso de particular interés porque concentraciones muy pequeñas de enzimas que contienen selenio son indispensables para nuestra salud y hay muchas enfermedades vinculadas con bajos niveles de selenio en la dieta. Los niveles elevados causan el padecimiento conocido como seleniosis.

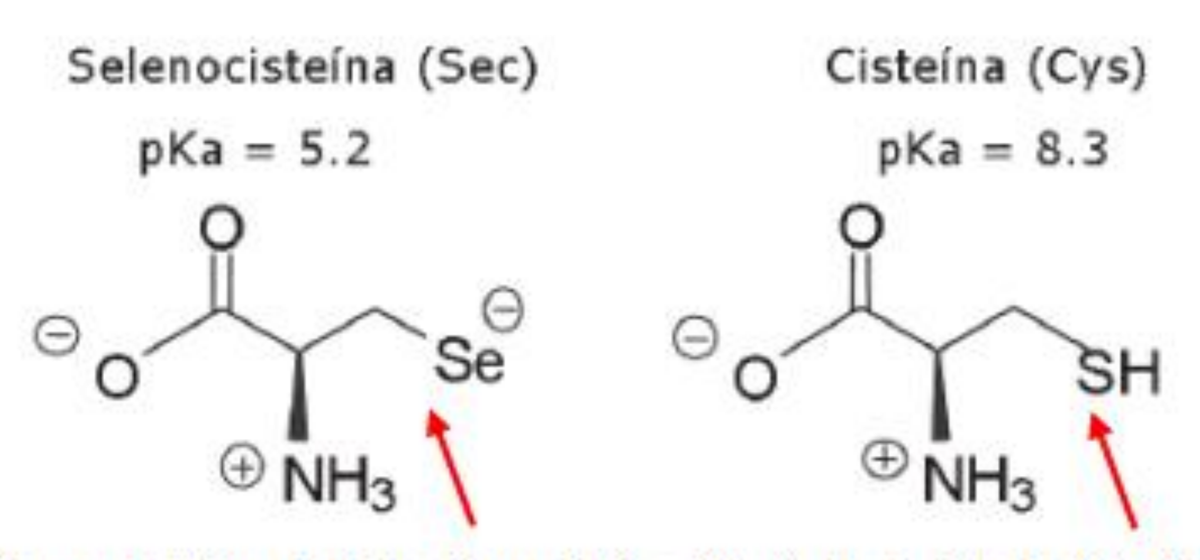


Figura 1. Fórmula de la selenocisteína (Sec) y de la cisteína (Cys)[10].

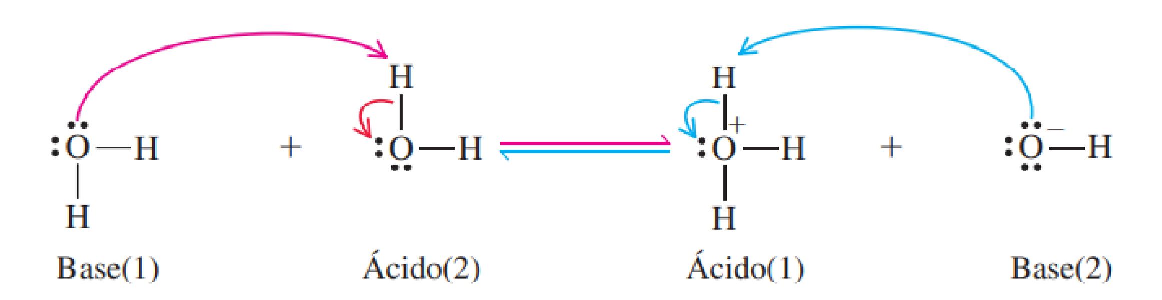
INTRODUCCION A LA FORTALEZA DE ÁCIDOS Y BASES.

INTRODUCCION A
La autodisociación del agua y la escala de pH

Tema: Teoría ácido base. **La autodisociación del agua y la escala de pH**

El agua, incluso cuando es pura, contiene una concentración muy baja de iones que pueden detectarse en medidas de conductividad eléctrica muy precisas.

Los iones se forman como resultado de la naturaleza anfiprótica del agua; algunas moléculas de agua ceden protones y otras aceptan protones. En la autodisociación del agua, por cada molécula de H2O que actúa como ácido, otra actúa como base, y se forman los iones hidronio (H3O+) e hidróxido (OH-). La reacción es reversible y en la reacción inversa el ion H3O+ cede un protón al ion OH- . De hecho, la reacción inversa es mucho más importante que la reacción directa. El equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda. En la reacción el ácido(1) y la base(2) son mucho más fuertes que el ácido(2) y la base(1).



Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. **La autodisociación del agua y la escala de pH**

En agua pura, a 25°C: $[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}\,M$

La condición de equilibrio para la autodisociación del agua se denomina **producto iónico del agua** y su símbolo es K_w. A 25 °C,

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Podemos obtener otra expresión útil tomando el *logaritmo cambiado de signo* de la expresión de K_w, que se ha indicado para 25 °C, e introduciendo el símbolo pK_w.

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$
$$-\log K_w = -(\log[H_3O^+][OH^-]) = -\log(1{,}0 \times 10^{-14})$$
$$pK_w = -(\log[H_3O^+] + \log[OH^-]) = -(-14{,}00)$$
$$= -\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = 14{,}00$$

$$pK_w = pH + pOH = 14{,}00 \qquad \textbf{(16.10)}$$

Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. **La autodisociación del agua y la escala de pH**

EJEMPLO 16.4 Cálculo del pH de una disolución acuosa de una base fuerte

El hidróxido de calcio (cal apagada), $Ca(OH)_2$, es la base fuerte más barata y es la que se utiliza generalmente en las operaciones industriales en las que no se necesitan concentraciones altas de OH^-. El $Ca(OH)_2$ es poco soluble en agua, solo 0,16 g de $Ca(OH)_2$/100,0 mL de disolución a 25 °C. ¿Cuál es el pH de la disolución saturada de $Ca(OH)_2(aq)$ a 25 °C?

Planteamiento

Debido a que el volumen de la disolución no se especifica, puede asumirse que es 100,0 mL = 0,1000 L. La disolución resultante será básica, de manera que hay que fijar la atención sobre el ion hidróxido. Para resolver este problema, primero se calcula la molaridad de la disolución, y después se determina la concentración del ion hidróxido en esta disolución. Finalmente, se calcula el pOH y después el pH.

Resolución

Se expresa la solubilidad del $Ca(OH)_2$ en molaridad.

$$\text{molaridad} = \frac{0{,}16\ \text{g}\ Ca(OH)_2 \times \dfrac{1\ \text{mol}\ Ca(OH)_2}{74{,}1\ \text{g}\ Ca(OH)_2}}{0{,}1000\ \text{L}} = 0{,}022\ \text{M}\ Ca(OH)_2$$

Se relaciona la molaridad del OH^- con la molaridad del $Ca(OH)_2$.

$$[OH^-] = \frac{0{,}022\ mol\ Ca(OH)_2}{1\ L} \times \frac{2\ mol\ OH^-}{1\ mol\ Ca(OH)_2} = 0{,}044\ M\ OH^-$$

Se calcula el pOH y, a partir de él, el pH.

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 0{,}044 = 1{,}36$$
$$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 1{,}36 = 12{,}64$$

Un error frecuente es despreciar el factor 2 mol OH- /1 mol Ca(OH)2 al calcular [OH-]. Cuando se resuelven problemas que implican disoluciones básicas, a menudo se obtiene primero el pOH. Debe recordarse finalizar el problema y convertir el pOH en pH. Por último, si bien el Ca(OH)2 es un hidróxido salino ligeramente soluble, se observa que el pH de la disolución es bastante alto.

ácidos débiles y bases débiles.

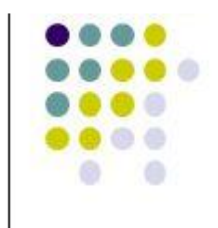
Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. ácidos débiles y bases débiles.



Comparación entre ácidos fuertes y débiles El color del indicador azul de timol, que está presente en ambas disoluciones, depende del pH de la disolución.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. ácidos débiles y bases débiles.



Constante de disociación ácida (K_a)

$$HA(ac) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(ac) + A^-(ac)$$

Solo para ácidos débiles.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. ácidos débiles y bases débiles.

Una Base es…

"toda aquella sustancia que acepta protones "

$$B: + H_20 \rightleftarrows BH^{+} + OH-$$

Ejemplos: $:NH_3$, $CH_3\text{-}NH_2$, CH_3COO^-, Cl^{-1}

Solo para bases débiles.

pH>7.0, [H+] < 10^{-7} molar

Constante de Disociación básica (Kb)

$$Kb = \frac{[BH^{+}][OH^{-}]}{[B^{:}]}$$

pKb= - log Kb

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. ácidos débiles y bases débiles.

TABLA 16.3 Constantes de disociación de algunos ácidos y bases débiles en agua 25 °C

	Equilibrio de ionización	Constante de ionización *K*	p*K*
Ácido		K_a =	pK_a =
Ácido yódico	$HIO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + IO_3^-$	$1,6 \times 10^{-1}$	0,80
Ácido cloroso	$HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_2^-$	$1,1 \times 10^{-2}$	1,96
Ácido cloroacético	$ClCH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClCH_2COO^-$	$1,4 \times 10^{-3}$	2,85
Ácido nitroso	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$	$7,2 \times 10^{-4}$	3,14
Ácido fluorhídrico	$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	$6,6 \times 10^{-4}$	3,18
Ácido fórmico	$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^-$	$1,8 \times 10^{-4}$	3,74
Ácido benzoico	$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5COO^-$	$6,3 \times 10^{-5}$	4,20
Ácido hidrazoico	$HN_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + N_3^-$	$1,9 \times 10^{-5}$	4,72
Ácido acético	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Ácido hipocloroso	$HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^-$	$2,9 \times 10^{-8}$	7,54
Ácido cianhídrico	$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	$6,2 \times 10^{-10}$	9,21
Fenol	$HOC_6H_5 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5O^-$	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$	$1,8 \times 10^{-12}$	11,74
Base		K_b =	pK_b =
Dietilamina	$(C_2H_5)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (C_2H_5)_2NH_2^+ + OH^-$	$6,9 \times 10^{-4}$	3,16
Etilamina	$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$	$4,3 \times 10^{-4}$	3,37
Amoníaco	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Hydroxilamina	$HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$	$9,1 \times 10^{-9}$	8,04
Piridina	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	$1,5 \times 10^{-9}$	8,82
Anilina	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	$7,4 \times 10^{-10}$	9,13

Fuerza del ácido

Fuerza de la base

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. ácidos débiles y bases débiles.

Cuanto mayor es el valor de K_a, más fuerte es el ácido.
Cuanto menor es el valor de pK_a, más fuerte es el ácido.
Cuanto mayor es el valor de K_b, más fuerte es la base.
Cuanto menor es el valor de pK_b, más fuerte es la base.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. ácidos débiles y bases débiles.

Determinación del valor de K_a a partir del pH de una disolución de un ácido débil

El ácido butírico, $CH_3(CH_2)_2COOH$, se utiliza en la obtención de compuestos que se emplean en jarabes y sabores artificiales. Se encuentra que una disolución acuosa de ácido butírico 0,250 M tiene un pH de 2,72. Determine K_a para el ácido butírico.

$$CH_3(CH_2)_2COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3(CH_2)_2COO^- \qquad K_a = ?$$

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. ácidos débiles y bases débiles.

Para el CH3(CH2)2COOH, Ka es probablemente mucho mayor que Kw. Por tanto, se puede suponer que la autodisociación del agua es despreciable y que la disociación del ácido butírico es la única fuente de H3O+ . Tratemos la situación como si primero se disolviera el CH3(CH2)2COOH en forma molecular y después las moléculas se disociaran hasta que se alcanza el equilibrio. Esto es, se escribe la ecuación química ajustada.

Las concentraciones de H3O+ y CH3(CH2)2COO- en el equilibrio se representarán por x M.

Resolución

	$CH_3(CH_2)_2COOH + H_2O$ $\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	$CH_3(CH_2)_2COO^-$
conc. inicial:	0,250 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
conc. en equil:	$(0,250 - x)$ M	x M	x M

Pero x es conocido. Es el valor de $[H_3O^+]$ en la disolución, que puede calcularse a partir del pH.

$$\log[H_3O^+] = -pH = -2,72$$
$$[H_3O^+] = 10^{-2,72} = 1,9 \times 10^{-3} = x$$

Ahora puede obtenerse el valor de K_a a partir de la siguiente expresión, al sustituir el valor conocido de x.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3(CH_2)_2COO^-]}{[CH_3(CH_2)_2COOH]} = \frac{x \cdot x}{0,250 - x}$$

$$= \frac{(1,9 \times 10^{-3})(1,9 \times 10^{-3})}{0,250 - (1,9 \times 10^{-3})} = 1,5 \times 10^{-5}$$

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. ácidos débiles y bases débiles.

Cálculo del pH de una disolución de un ácido débil

Demuestre por cálculo que el pH de una disolución de CH_3COOH 0,100 M debería tener aproximadamente el valor indicado en el pH-metro ; es decir, pH L 2,8



Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. ácidos débiles y bases débiles.

Resolución

	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+ +	CH_3COO^-
conc. inicial:	0,100 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
conc. en equil:	$(0,100 - x)$ M	x M	x M

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot x}{0,100 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Podríamos resolver esta ecuación como una ecuación de segundo grado, pero para simplificar, vamos a hacer una aproximación que es frecuentemente válida. Se supone que x es muy pequeño comparado con 0,100. Es decir, se supone que $(0,100 - x) \approx 0,100$

$$x^2 = 0,100 \times 1,8 \times 10^{-5} = 1,8 \times 10^{-6}$$

$$x = [H_3O^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-6}} = 1,3 \times 10^{-3}\,M$$

Ahora debemos comprobar la hipótesis utilizada: $0,100 - 0,0013 = 0,099 \approx 0,100$. Nuestra aproximación es buena hasta aproximadamente una parte de cada cien (1 por ciento) y es válida para un cálculo con dos o tres cifras significativas.

Finalmente,

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1,3 \times 10^{-3}) = -(-2,89) = 2,89$$



Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. ácidos débiles y bases débiles.

¿Cuál es el pH de una disolución de $CH_3NH_2(aq)$ 0,00250 M? Para la metilamina, $K_b = 4,2 \times 10^{-4}$.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. ácidos débiles y bases débiles.

Resolución

	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons$	$CH_3NH_3^+$	$+ OH^-$
conc. inicial:	0,00250 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
conc. en equil:	$(0,00250 - x)$ M	x M	x M

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]} = \frac{x \cdot x}{0,00250 - x} = 4,2 \times 10^{-4}$$

Ahora suponemos que x es mucho menor que 0,00250 y que $0,00250 - x \approx 0,00250$.

$$\frac{x^2}{0,00250} = 4,2 \times 10^{-4} \qquad x^2 = 1,1 \times 10^{-6} \qquad [OH^-] = x = 1,0 \times 10^{-3}\,M$$

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. ácidos débiles y bases débiles.

El valor de x es aproximadamente la mitad de 0,00250, demasiado grande para despreciarlo. Esto significa tener que utilizar la ecuación *de segundo grado*.

$$\frac{x^2}{0{,}00250 - x} = 4{,}2 \times 10^{-4}$$

$$x^2 + (4{,}2 \times 10^{-4}x) - (1{,}1 \times 10^{-6}) = 0$$

$$x = \frac{(-4{,}2 \times 10^{-4}) \pm \sqrt{(4{,}2 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 1{,}1 \times 10^{-6}}}{2}$$

$$x = [OH^-] = \frac{(-4{,}2 \times 10^{-4}) \pm (2{,}1 \times 10^{-3})}{2} = 8{,}4 \times 10^{-4}\ M$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(8{,}4 \times 10^{-4}) = 3{,}08$$

$$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 3{,}08 = 10{,}92$$

Conclusión

Después de aplicar el supuesto simplificador, si el valor de x es un porcentaje importante de la concentración inicial, por ejemplo, mayor que el 5 por ciento, entonces no se debe utilizar la simplificación para obtener la concentración de hidronio.

Grado de disociación

$$\text{porcentaje de disociación} = \frac{\text{molaridad del } H_3O^+ \text{ obtenida a partir de HA}}{\text{molaridad inicial de HA}} \times 100\%$$

Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. ácidos débiles y bases débiles.

Determinación del grado de disociación en función de la concentración de un ácido débil

¿Cuál es el grado de disociación del ácido acético en disolución, CH_3COOH, 1,0 M, 0,10 M y 0,010 M?

Planteamiento

El porcentaje de disociación se calcula dividiendo la cantidad de ácido disociado por la concentración de ácido original y multiplicando por 100.

Resolución

Se utiliza el formato ICE para describir la disolución de CH_3COOH 1,0 M.

	$CH_3COOH + H_2O$	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ CH_3COO^-$
conc. inicial:	1,0 M		—	—
cambios:	$-x$ M		$+x$ M	$+x$ M
conc. en equil:	$(1{,}0 - x)$ M		x M	x M

Necesitamos calcular $x = [H_3O^+] = [CH_3COO^-]$. Para hacer esto, se hace la aproximación habitual: $1{,}0 - x \approx 1{,}0$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot x}{1{,}0 - x} = \frac{x^2}{1{,}0} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x = [H_3O^+] = [C_2H_3O_2^-] = \sqrt{1{,}8 \times 10^{-5}} = 4{,}2 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

El porcentaje de disociación del CH_3COOH 1,0 M es

$$\%\textit{de disociación} = \frac{[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \times 100\% = \frac{4{,}2 \times 10^{-3}\ \text{M}}{1{,}0\ \text{M}} \times 100\% = 0{,}42\%$$

El supuesto de que x es pequeño comparado con 1,0 es evidentemente válido: x es solo el 0,42 por ciento de 1,0 M. Los cálculos para el CH_3COOH 0,10 M y CH_3COOH 0,010 M son muy parecidos. En el CH_3COOH de 0,10 M, el 1,3% de las moléculas de ácido acético están disociadas, y en el CH_3COOH de 0,010 M, el 4,2% están disociadas.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. ácidos débiles y bases débiles.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. estructura molecular y carácter ácido-base.

Introducción a estructura molecular y carácter ácido-base.

¿Por qué el HCl es un ácido fuerte mientras que el HF es un ácido débil?

¿Por qué el ácido acético (CH3COOH) es un ácido más fuerte que el etanol(CH3CH2OH) pero más débil que el ácido cloroacético (ClCH2COOH)?

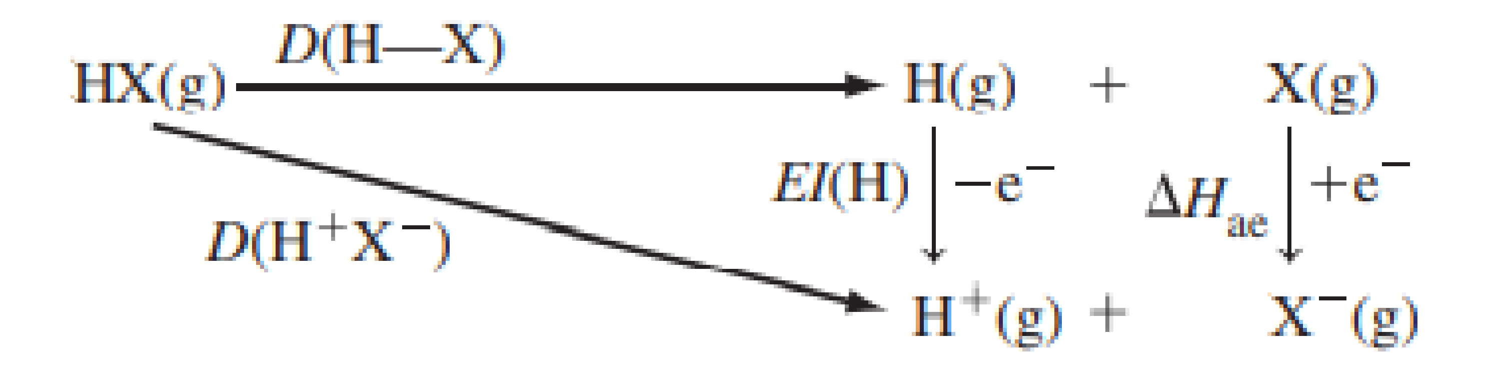
Fuerza de los ácidos binarios.

Como el comportamiento **ácido requiere la pérdida de un protón por ruptura de enlace, es de esperar que la fuerza de los ácidos esté relacionada con la energía del enlace**. En general, cuanto más fuerte es el enlace H ¬ X, más débil es el ácido.

Los enlaces fuertes se caracterizan por longitudes de enlace cortas y energías de disociación de enlace altas. La energía de disociación de enlace adecuada para ser utilizada es la disociación del enlace H ¬ X en fase gas de la ecuación:

$$HX(g) \longrightarrow H^{+}(g) + X^{-}(g)$$

La energía de disociación de enlace para la reacción de disociación en fase gas puede obtenerse utilizando el ciclo termodinámico siguiente:



Puede escribirse $D(H^+X^-) = D(H—X) + EI(H) + \Delta H_{ae}$, donde $D(H—X)$ es la energía de disociación del enlace para $HX(g) \rightarrow H(g) + X(g)$, $EI(H)$ es la energía de disociación del átomo de hidrógeno, y ΔH_{ae} es la afinidad electrónica de X, definida en la Sección 9.5. $D(H^+X^-)$ se denomina la *energía de disociación de enlace heterolítica*.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. estructura molecular y carácter ácido-base.

La siguiente tabla muestra valores de $D(H^+ X^-)$ de ácidos binarios formados por diversos elementos. Para los ácidos binarios, la fuerza ácida aumenta con la disminución de la energía de disociación heterolítica de enlace. Intuitivamente, esto tiene mucho sentido. Cuanto menor es la necesidad de energía para convertir una molécula H ¬ X en los iones H^+ y X^-, mayor es la fuerza del ácido.

¿Puede explicarse la tendencia en la fuerza ácida en términos de la energía de disociación (homolítica) de enlace, D(H ¬ X)?

Realmente no. Por ejemplo, los valores de D(H ¬ X) tienden a aumentar de izquierda a derecha, lo que sugiere que la fuerza ácida debe disminuir a lo largo de la fila. Pero no lo hace. Las necesidades de energía para convertir una molécula H ¬ X en átomos H y X no es adecuada para predecir tendencias en las fuerzas ácidas.

Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. Estructura molecular y carácter ácido-base.

aumento de la fuerza ácida →

	H—CH_3	H—NH_2	H—OH	H—F
K_a	1×10^{-60}	1×10^{-34}	$1{,}8 \times 10^{-16}$	$6{,}6 \times 10^{-4}$
D(H—X)	414	389	464	565
$D(H^+ X^-)$	**1717**	**1630**	**1598**	**1549**
			H—SH	H—Cl
K_a			$1{,}0 \times 10^{-7}$	1×10^{6}
D(H—X)			368	431
$D(H^+ X^-)$			**1458**	**1394**
			H—SeH	H—Br
K_a			$1{,}3 \times 10^{-4}$	1×10^{8}
D(H—X)			335	364
$D(H^+ X^-)$			**1434**	**1351**
			H—TeH	H—I
K_a			$2{,}3 \times 10^{-3}$	1×10^{9}
D(H—X)			277	297
$D(H^+ X^-)$			**1386**	**1314**

Energías de disociación (kJ mol-1) y valores de Ka para algunos ácidos binarios Las energías de disociación homolítica de enlace, D(H ¬ X), tienden a aumentar de izquierda a derecha y a disminuir de arriba hacia abajo en esta tabla. Las energías de disociación heterolítica de enlace, D(X+ H-), disminuyen de izquierda a derecha y desde arriba hacia abajo en esta tabla. Las flechas indican que las fuerzas ácidas (valores de Ka) aumentan de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo. Los valores de Ka para NH3 y CH4 son muy pequeños. Estas moléculas no se comportan como ácidos en agua.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. estructura molecular y carácter ácido-base.

Cuando se comparan los ácidos binarios de los elementos *de la misma fila* de la tabla periódica, la fuerza ácida aumenta con el aumento de la polaridad del enlace.

Cuando se comparan los ácidos binarios de los elementos *del mismo grupo* de la tabla periódica, la fuerza ácida aumenta al aumentar la longitud del enlace.

Las tendencias en las fuerzas de los ácidos binarios se explican frecuentemente considerando las variaciones de la longitud de enlace y de la polaridad de enlace. Tales racionalizaciones son posibles pero son un poco engañosas. Intuitivamente, se espera que la fuerza ácida del H ¬ X aumente al aumentar la longitud y la polaridad del enlace. Los enlaces más largos son más débiles y más fáciles de romper. Los enlaces H ¬ X polares producen más fácilmente iones H+ y X- debido a que dichos enlaces tienen ya cargas iónicas parciales sobre los átomos de H y X. Al desplazarnos de izquierda a derecha a lo largo de una fila en la tabla, la longitud del enlace H ¬ X disminuye, mientras que la polaridad del enlace aumenta. Puesto que la fuerza ácida (valor de Ka) aumenta a lo largo de la fila, llegamos a la siguiente conclusión.

Fuerza de los oxoácidos

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. Estructura molecular y carácter ácido-base.

Para describir la fuerza relativa de los oxoácidos necesitamos centrarnos en la atracción de los electrones del enlace O ¬ H hacia el átomo central. La atracción por los electrones del enlace O ¬ H está favorecida por los siguientes factores:

(1)una electronegatividad (EN) alta del átomo central, y

(1) un número elevado de átomos de O terminales en la molécula del ácido.

$K_{a_1} \approx 10^3$

$K_{a_1} = 1,3 \times 10^{-2}$

Ni la molécula de HOCl ni la de HOBr tienen ningún átomo de O terminal. La mayor diferencia entre los dos ácidos es la electronegatividad, el Cl es ligeramente más electronegativo que el Br. Como era de esperar, el HOCl es más ácido que el HOBr.

H—Ö—Cl: $EN_{Cl} = 3{,}0$ $K_a = 2{,}9 \times 10^{-8}$

H—Ö—Br: $EN_{Br} = 2{,}8$ $K_a = 2{,}1 \times 10^{-9}$

Para comparar la fuerza de los ácidos H_2SO_4 y H_2SO_3, hay que considerar algo más que el átomo central que es el S en los dos ácidos.

H_2SO_4: H—O—S(2+)(—O⁻)(—O⁻)—O—H $K_{a_1} \approx 10^3$

H_2SO_3: H—O—S(+)(—O⁻)—O—H $K_{a_1} = 1{,}3 \times 10^{-2}$

Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. Estructura molecular y carácter ácido-base.

O^{-} | H—O—S^{2+}—O—H | O^{-}

$K_{a_1} \approx 10^3$

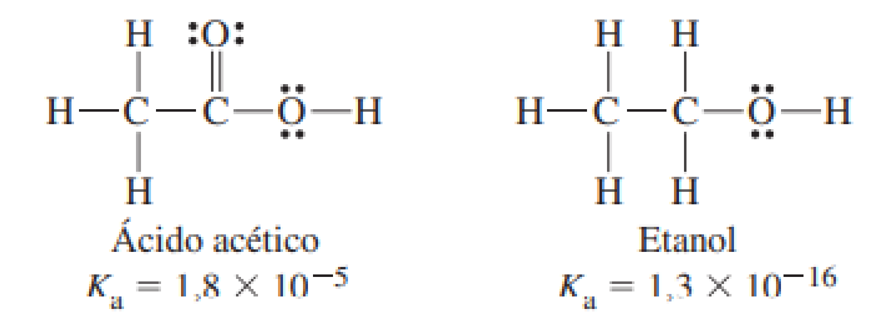
O^{-} | H—O—S^{+}—O—H

$K_{a_1} = 1{,}3 \times 10^{-2}$

Un átomo de O terminal muy electronegativo tiende a atraer electrones de los enlaces O—H, debilitando los enlaces y aumentando la acidez de la molécula. Como el H_2SO_4 tiene *dos* átomos de O terminales y el H_2SO_3 solo tiene uno, es de esperar que el efecto de atracción de los electrones sea mayor en el H_2SO_4. Como resultado, el H_2SO_4 debe ser un ácido más fuerte que el H_2SO_3.

Fuerza de los ácidos orgánicos

Terminaremos esta discusión sobre la relación entre la estructura molecular y la fuerza de un ácido con una breve consideración sobre los ácidos orgánicos. Primero considere el caso del etanol y el ácido acético. Ambos tienen un grupo O—H unido a un átomo de carbono pero el ácido acético es un ácido mucho más fuerte que el etanol.



Para explicar la gran diferencia en la acidez de estos dos compuestos, puede decirse que la elevada electronegatividad del átomo de O terminal en el ácido acético atrae a los electrones del enlace O—H. El enlace se debilita y cede un protón (H^+) más fácilmente desde la molécula del ácido a la base. Hay otra explicación más satisfactoria que se centra en los aniones que se forman en la disociación.

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. estructura molecular y carácter ácido-base.

La longitud de la cadena de carbono en un ácido carboxílico tiene poco efecto sobre la fuerza del ácido, como se puede ver comparando el ácido acético y el octanoico.

Ácido acético	Ácido octanoico
CH_3COOH	$CH_3(CH_2)_6COOH$
$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$	$K_a = 1,3 \times 10^{-5}$

Sin embargo, la fuerza del ácido puede estar muy afectada por otros átomos o grupos de átomos sustituidos en la cadena de carbono. Si en el ácido acético se sustituye uno de los átomos de H unidos al carbono por un átomo de Cl, el resultado es el ácido cloroacético.

```
    Cl  :O:
    |   ||   ..
H — C — C — O — H
    |        ..
    H
```

Ácido cloroacético

$K_a = 1,4 \times 10^{-3}$

El átomo de Cl, muy electronegativo, ayuda a atraer hacia fuera los electrones del enlace O—H. Este enlace se debilita, el protón se pierde con más facilidad y este ácido es más fuerte que el ácido acético. Este efecto disminuye rápidamente cuando aumenta la distancia entre el átomo o grupo atómico sustituido y el enlace O—H en un ácido orgánico.

Escuela de Química. Química inorgánica.

Tema: Teoría ácido base. Estructura molecular y carácter ácido-base.

Identificación de los factores que afectan a la fuerza de los ácidos

Explique cuál es el ácido más fuerte de cada una de las siguientes parejas.

(a) (I) $H{-}O{-}P(O)(O{-}H){-}O{-}H$ o (II) $O{-}Cl(O){-}O{-}H$

(b) (I) $Cl{-}C(H)(H){-}C(H)(H){-}C(=O){-}O{-}H$ o (II) $H{-}C(H)(H){-}C(Cl)(H){-}C(=O){-}O{-}H$

Escuela de Química. Química inorgánica.
Tema: Teoría ácido base. estructura molecular y carácter ácido-base.

Planteamiento

En este tipo de cuestiones primero identifique el protón o protones ácidos, y después busque los átomos o grupos atómicos electronegativos que arrastran la densidad electrónica fuera del protón o protones ácidos. Cuanta más densidad electrónica es arrastrada fuera del protón, más ácido es.

Resolución

(a) El ácido fosfórico, H_3PO_4, tiene cuatro átomos de O y el ácido $HClO_3$, tiene tres, pero lo que debemos considerar es el número de átomos de O *terminales*, no el número total de átomos de O de la molécula. El $HClO_3$ tiene *dos* átomos de O terminales y el H_3PO_4 tiene *uno*. Además, el átomo de Cl (EN = 3,0) es considerablemente más electronegativo que el átomo de P (EN = 2,1). Estos hechos apuntan a que el ácido clórico (II) es el más fuerte de los dos ácidos. ($K_a \approx 5 \times 10^2$ para el $HClO_3$ y $K_{a_1} = 7{,}1 \times 10^{-3}$ para el H_3PO_4.)

(b) El átomo de Cl atrae a los electrones más fuertemente cuando está unido directamente al grupo carboxílico. El compuesto (II) (ácido 2-cloropropanoico, $K_a = 1{,}4 \times 10^{-3}$) es un ácido más fuerte que el compuesto (I) (ácido 3-cloropropanoico, $K_a = 1{,}0 \times 10^{-4}$).

Conclusión

Este tipo de análisis es importante en química orgánica. Para resolver con éxito este tipo de problemas, debe saber dibujar las estructuras de Lewis y debe entender el concepto de electronegatividad.

Fin de teoría ácido base.